

Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství
VŠB-TU Ostrava

DISERTAČNÍ PRÁCE

Vliv technologie dezoxidace na čistotu oceli

Ing. Jakub JURČA

Studijní program:	Metalurgie
Studijní obor:	Metalurgická technologie
Školitel:	Prof.Ing. Zdeněk Adolf, CSc.
Školící pracoviště:	Katedra metalurgie

Ostrava, 2010

Chtěl bych poděkovat svému školiteli panu Prof. Ing. Zdeňku Adolfovi, Csc., za jeho odborné vedení v průběhu mého doktorského studia a následně za jeho cenné rady a kritické připomínky, které pro mne byly velkou inspirací a motivací při řešení problémů v průběhu zpracování této disertační práce.

Zároveň chci poděkovat vedení katedry Metalurgie Fakulty metalurgie a materiálového inženýrství Vysoké školy báňské – technické univerzity v Ostravě a jejím pracovníkům za jejich odborné rady a podněty.

Poděkování patří také vedení a pracovníkům EVRAZ Vítkovice Steel, kteří mne podporovali v průběhu získávání provozních dat a jejich vyhodnocování.

Obsah

ABSTRACT.....	1
ÚVOD.....	2
1. TEORETICKÁ ČÁST.....	3
1.1 Odsíření.....	3
1.1.1 Termodynamika dezoxidace a odsíření.....	3
1.1.2 Parametry strusek.....	5
1.1.3 Způsoby intenzifikace odsíření.....	12
1.2 Odvodičení.....	15
1.3 Odstraňování vměstků.....	23
2. ZÁVĚR ANALÝZY LITERÁRNÍCH ÚDAJŮ.....	48
3. CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE.....	50
4. PRAKTICKÁ ČÁST.....	51
4.1 Popis současné technologie.....	51
4.2 Návrh nové technologie.....	52
4.3 Posouzení vlivů působících na odsíření a stanovení optimálních parametrů strusky.....	52
4.3.1 Vliv dávkování vápníku ve formě CaSi popř. AlCaFe na pánvové peci LF... 52	
4.3.1.1 Vývoj kyslíku v oceli.....	53
4.3.1.2 Vliv CaSi popř. AlCaFe na odsíření.....	54
4.3.2 Stanovení optimálního složení strusky.....	59
4.3.3 Vliv doby zpracování na proces odsíření.....	63
4.3.4 Vliv množství strusky na proces odsíření.....	65
4.3.5 Přínos nové technologie na odsíření.....	66
4.4 Řízení vodíku v oceli a posouzení vlivu nové technologie na odvodičení.....	67
4.4.1 Predikce obsahu vodíku v oceli při zpracování ve vakuu.....	67
4.4.2 Vliv dávkování plněných profilů na obsah vodíku v oceli.....	69
4.4.3 Přínos nové technologie na odvodičení.....	71
4.5 Vývoj vměstků na sekundární metalurgii a posouzení vlivu nové technologie na jejich složení.....	71
4.5.1 Posouzení vývoje vměstků na sekundární metalurgii.....	71
4.5.1.1 Posouzení vměstků podle jejich počtu a velikosti.....	73
4.5.1.2 Posouzení vměstků podle chemického složení.....	76
4.5.2 Metalografický rozbor.....	81
4.5.3 Přínos nové technologie na složení vměstků.....	87
5. PŘÍNOS DISERTAČNÍ PRÁCE PRO TEORII A PRAXI.....	88
6. LITERATURA.....	89
7. PUBLIKAČNÍ ČINNOST.....	93
7.1 Zahraniční publikace.....	93
7.1.1 Publikace ve sbornících.....	93
7.2 Tuzemské publikace.....	93
7.2.1 Publikace ve sbornících.....	93
PŘÍLOHA.....	94

SEZNAM POUŽITÝCH VELIČIN

a_X	aktivita prvku X v oceli	1
$a_{(X)}$	aktivita prvku nebo sloučeniny X v oxidu, sulfidu či ve strusce	1
K_X	rovnovážná konstanta reakce X	1
T	teplota	K
$f_{X/}$	aktivitní koeficient prvku X	1
p_{CO}	parciální tlak oxidu uhelnatého	Pa
p_{O_2}	parciální tlak kyslíku	Pa
p_{S_2}	parciální tlak síry	Pa
P_{H_2}	parciální tlak H_2	Pa
K_{CO}	rovnovážná konstanta uhlíkové reakce	1
$K_{H/}$	rovnovážná konstanta reakce odvození	1
$(S)^K$	konečný obsah síry ve strusce	hm. %
$/S/^\theta$	počáteční obsah síry v kovu	hm. %
$/S^K$	konečný obsah síry v kovu	hm. %
m_{oc}	hmotnost oceli	kg
m_{st}	hmotnost strusky	kg
η	stupeň odsíření	%
L_S	rozdělovací součinitel síry	1
C_S	sulfidová kapacita strusky	1
$/O^K$	konečný obsah kyslíku v kovu	hm. %
Λ	optická bazicita strusky	1
ε	energie míchání	$W \cdot t^{-1}$
V	intenzita míchání plynu	$m^3 \cdot min^{-1}$
M	hmotnost taveniny	t
H	hloubka injektáže	m
P_0	tlak na povrchu taveniny	Pa
$\%Al/$	obsah hliníku v kovu	hm. %
m_{Al}	hmotnost přisazeného hliníku	kg
z_{Al}	protonové číslo hliníku	1
z_O	protonové číslo kyslíku	1
m_{Al}	hmotnost přisazené syntetické strusky	kg
$\%Al_2O_3$	obsah Al_2O_3 v syntetické strusce	hm. %
(Al_2O_3)	obsah Al_2O_3 v pánvové strusce	hm. %
t_v	doba vakua	s
$/H/$	obsah vodíku v oceli	hm. %
H_K	konečný obsah vodíku	ppm
ΔH_{VYP}	vypočtený nárůst obsahu vodíku na vybraný profil	ppm
ΔH	rozdíl obsahu vodíku před a po dávkování plněných profilů	ppm
$\phi \Delta H_{CaSi}$	průmerný nárůst obsahu vodíku na kg CaSi	$ppm \cdot kg^{-1}$
$\phi \Delta H$	průmerný nárůst obsahu vodíku na kg plněného profilu	$ppm \cdot kg^{-1}$
m_{CaSi}	hmotnost silikokalcia	kg
m_{CaFe}	hmotnost vápníku	kg
m_C	hmotnost uhlíku	kg
m_{Ti}	hmotnost ferotitanu	kg

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

MgO-C	žáruvzdorná vyzdívka MgO s uhlíkovým pojivem
DT	vměstky velikosti od 2,8 do 5,6 μm
DM	vměstky velikosti od 5,6 do 11,2 μm
DH	vměstky velikosti od 11,2 do 22,4 μm
DP	vměstky velikosti od 22,4 μm
BV	stav před vakuováním
V	stav na konci vakuování
ZPO	zařízení plynulého odlévání
ISSM	integrovaný systém sekundární metalurgie
LF	pánvová pec
LP	licí pánev
TSO5	sonda k měření aktivity kyslíku v oceli
C/A	poměr oxidů CaO ku Al_2O_3

ABSTRACT

At the end of 2006, a new aggregate ISSM (Integrated system of secondary metallurgy) was built in the steelplant of EVRAZ Vítkovice Steel. The new aggregate is a vacuum ladle furnace. In 2009, the steelplant produced more than 95% of its whole production by a technology flow composed of: a converter OXYVIT – a ladle furnace LF – a ladle furnace ISSM – a continuous casting. This technology flow has brought the best results, concerning the quality of a final product, in the history of the steelplant.

In spite of this significant accomplishment, the technology flow needs to be continuously developed so that further improvements can be achieved. A great part of EVRAZ Vítkovice Steel production consists of high quality steel, such as steel for pipeline in acid environment, with good HIC resistance (X70 až X100), which has to meet following criteria:

- a content of sulphur in steel must be under 20 ppm
- a content of hydrogen in steel must be under 2 ppm
- enhancing the inner purity of steel (as few inclusions as possible)

Therefore, this study focuses on the technologies of steel cleaning. An analysis of bibliography provided a deeper introduction into following propositions. First, an influence of chemical composition of slag on desulphurization of steel and faster achievement of thermodynamical equals. Second, possibilities and conditions for successful degassing of steel. Third, a creation, modification and removal of inclusions, both at atmospheric pressure and vacuum. In the experimental part of the study, two different deoxidation technologies and their influence on desulphurization, degassing and reduction of inclusions were compared.

This research was conducted within the project program TIP FR-TI1/186 a FR-TI1/477, under the financial support of Ministry of Industry and Trade of the Czech Republic.

ÚVOD

V roce 2006 bylo na ocelárně EVRAZ Vítkovice Steel vybudováno nové zařízení a to vakuová pánvová pec ISSM. V roce 2009 bylo více než 95% taveb zpracováno na nově vybudovaném zařízení. Z toho bylo 65% produkce vyrobeno v technologickém toku kyslíkový konvertor OXYVIT – pánvová pec LF – vakuovací pánvová pec ISSM – kontilití. Zavedením tohoto technologického postupu došlo k historickému snížení zmetkovitosti v uvedené ocelárně.

I přes tyto výrazné úspěchy je zapotřebí zdokonalovat technologické postupy tak, aby bylo dosaženo:

- obsahu síry pod 20 ppm
- obsahu vodíku pod 2 ppm
- vyšší vnitřní čistoty oceli

Tyto požadavky jsou nezbytné pro výrobu ocelí jakostí X70 až X100. Proto se i tato disertační práce zabývá technologickými postupy, respektive jejich vlivem na čistotu oceli a to jak v analýze literárních údajů, tak i v následující praktické části, kde byl porovnáván nový způsob dezoxidace se současným podle jejich vlivu na obsah síry, obsah vodíku, množství a složení vměstků.

Práce byla řešena v rámci projektů programu TIP FR-TI1/186 a FR-TI1/477 za finanční podpory MPO ČR.

1. TEORETICKÁ ČÁST

V teoretické části byl proveden rozbor literárních údajů. Ten byl rozdělen do tří částí, které se věnují problematice vedoucí k dosažení vyšší čistoty oceli.

Nejprve byl proveden rozbor termodynamiky dezoxidace a odsíření. Dále byly sledovány vlastnosti dvou a více složkových strusek. Podle chemického složení, aktivit jednotlivých oxidů a teploty tavení strusek byla určena schopnost strusek pohltit síru. Na závěr byla věnována pozornost intenzifikaci procesu odsíření a to především vlivu vakua a vlivu injektáže prachových přísad do oceli.

V další části byla studována termodynamika a kinetika odplynění oceli a to především vliv vakua a intenzity míchání oceli na obsah vodíku.

V prostudovaných literárních zdrojích byl také pozorován vývoj vměstků v průběhu zpracování oceli v pánvi a to jak za atmosférického tlaku, tak ve vakuu. Dále byl sledován způsob modifikace vměstků pro jednotlivé druhy ocelí.

V literárním rozboru je analyzováno celkem 50 literárních odkazů. Z těchto 50 literárních odkazů se 13 zabývá problematikou odsíření, 12 odplyněním nebo odvodněním oceli a 25 z nich obsahuje informace o vměstcích v tekuté oceli.

1.1. Odsíření

Pro úspěšné odsíření je nejprve zapotřebí zbavit ocel přebytečného kyslíku. Tento proces se nazývá dezoxidace.

1.1.1 Termodynamika dezoxidace a odsíření

Po ukončení oxidačního procesu v primární peci je obsah kyslíku nejvyšší. Při odpichu se do proudu oceli sypou přísady pro úpravu chemického složení oceli. Přísada s vyšší afinitou ke kyslíku než vykazuje železo vede k reakci tohoto kovu s kyslíkem rozpuštěným v železe a k přerozdělení kyslíku mezi jednotlivé přítomné přísady. Zjednodušeně lze říci, že dochází ke změně rovnovážného obsahu kyslíku a částečné oxidaci přísady. Při reakci kyslíku s jednotlivými prvky vznikají v oceli tuhé či tekuté oxidy. Tyto reakce probíhají v rámci srážecí dezoxidace. Jsou exotermní a proto jejich průběhu prospívá relativně nízká teplota. Ocel se nejčastěji dezoxiduje manganem (ve formě feromanganu), křemíkem (ve formě ferosilicia) a hliníkem. Při dezoxidaci hliníkem probíhá reakce popsána rovnicí:



Pro rovnovážnou konstantu reakce (1) platí:

$$K_1 = \frac{a_{(Al_2O_3)}}{a_{[Al]}^2 \cdot a_{[O]}^3} \quad (2)$$

Teplotní závislost rovnovážné konstanty této reakce je vyjádřena rovnicí:

$$\log K_1 = 45300 / T - 11,62 \quad (3)$$

Představuje-li Al_2O_3 samostatnou fází můžeme jeho aktivitu položit rovnu jedné. Dosadíme-li za aktivity hliníku a kyslíku jejich obsah v hm.% musíme je vynásobit aktivními koeficienty. Úpravou rovnice (2) pak dostaneme rovnici:

$$K_1 = \frac{1}{[Al]^2 \cdot f_{[Al]}^2 \cdot [O]^3 \cdot f_{[O]}^3} \quad (4)$$

Řídí-li se složky, rozpuštěné v kovu Henryho zákonem, např. u nelegovaných ocelí, lze položit aktivitní koeficienty $f_{Al} = f_{O} = 1$ a dále rovnici zjednodušit. Známe-li obsah hliníku v oceli můžeme vypočítat rovnovážný obsah kyslíku podle rovnice:

$$|O| = \sqrt[3]{\frac{1}{(|Al|)^2 \cdot 10^{45300/T - 11,62}}} \quad (5)$$

Jak již bylo uvedeno aktivita Al_2O_3 v rovnicích (2) závisí na vzniklém oxidačním produktu. Aby byl obsah kyslíku co nejnižší je třeba snížit aktivitu Al_2O_3 . Budeme-li modifikovat dezoxidační produkt Al_2O_3 vápníkem, dojde k snížení aktivity Al_2O_3 a dezoxidační účinek hliníku se zvýší. Autoři práce [1] uvádí jak se mění aktivita Al_2O_3 v oblasti ocelářských teplot. Tak například v komplexním oxidu $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 2CaO$ se mění podle $a_{(Al_2O_3)} = -0,0002 \cdot T + 0,5446$.

V podmínkách sníženého tlaku lze využít dalšího dezoxidačního mechanismu [9]. V případě uhlíkové dezoxidace vzniká plynný produkt, oxid uhelnatý, který se v oceli prakticky nerozpouští. Vlivem gravitačních sil odchází ve formě bublinek z oceli a nevytváří v oceli nežádoucí vměstky. Z tohoto pohledu jde o ideální způsob odstranění kyslíku z oceli. Uhlík však náleží mezi prvky s nízkou dezoxidační schopností, čímž je výsledný dezoxidační efekt za běžných podmínek nízký. Úpravou stavových podmínek lze dezoxidační schopnost uhlíku zvýšit. Dochází k tomu při poklesu teploty taveniny a zejména pak při poklesu tlaku v prostoru nad taveninou, jak plyne z termodynamiky uhlíkové reakce:

$$|C| + |O| = CO_g \quad (6)$$

Vyjádríme-li si rovnovážnou konstantu reakce (6) pak po úpravě dostaneme:

$$|O| = \frac{P_{CO}}{K_{CO} f_C \cdot |C| \cdot f_O} \quad (7)$$

Z rovnice (7) pak vyplývá, že při daném složení ocelové taveniny je rovnovážný obsah kyslíku nižší při poklesu celkového a tím i parciálního tlaku CO. Vedle přímé dezoxidace ocelové taveniny může za sníženého tlaku probíhat redukce oxidických částic jednoduchého složení jako je FeO, MnO apod.

Odsíření je z hlediska molekulární teorie popsáno rovnicí:

$$(CaO) + |S| = (CaS) + |O| \quad (8)$$

Vyjádríme-li rovnovážnou konstantu pak po úpravě dostaneme:

$$|S| = \frac{a_{(CaS)} \cdot |O|}{a_{(CaO)}} \cdot K_8 \quad (9)$$

Teplotní závislost rovnovážné konstanty této reakce je vyjádřena rovnicí:

$$\log K_8 = -4583 / T + 1,05 \quad (10)$$

Schopnost strusky pohlit síru se určuje různými kritérii. Jedním z kritérií je výpočet hmotnosti síry odstraněné z kovu, která se vypočte z bilanční rovnice:

$$(S)^K = (|S|^0 - |S|^K) \cdot \frac{m_{oc}}{m_{st}} \quad (11)$$

Dalším způsobem jak posoudit úspěšnost odsíření je výpočet stupně odsíření:

$$\eta = \frac{|S|^0}{|S|^K} \cdot 100\% \quad (12)$$

nebo podle rozdělovacího součinitele síry mezi struskou a kovem Ls:

$$Ls = \frac{(S)}{|S|} \quad (13)$$

1.1.2 Parametry strusek

Vyšší rozdělovací součinitel síry mezi struskou a kovem představuje úspěšnější odsíření oceli. Vynásobíme-li rozdělovací součinitel síry obsahem kyslíku v kovu dostaneme specifickou sulfidovou kapacitu strusky C_s' . Sulfidová kapacita strusky C_s' se vypočte z rovnice:

$$C_s' = L_s \cdot |O|^K = \frac{(S)}{|S|} \cdot |O|^K \quad (14)$$

Sulfidová kapacita ve strusce C_s' odpovídá složení strusky podle optické bazicity Λ dané Sosinskim a Sommervillem [2] ve formě dvou rovnic (15) a (16):

$$\log C_s' = \left(\frac{21920 - 54640 \Lambda}{T} \right) + 43,6\Lambda - 23,9 \quad (15)$$

$$\Lambda = \frac{0,0178 \cdot (\%CaO) + 0,0153 \cdot (\%SiO_2) + 0,0195 \cdot (\%MgO) + 0,0176 \cdot (Al_2O_3)}{0,0178 \cdot (\%CaO) + 0,033 \cdot (\%SiO_2) + 0,025 \cdot (\%MgO) + 0,0294 \cdot (Al_2O_3)} \quad (16)$$

K správnému výpočtu je nutno uvést čtyři zásady:

1. Součet CaO, Al_2O_3 , SiO_2 a MgO je roven 100%
2. S ostatními oxidy MnO, P_2O_5 , FeO apod. není počítáno
3. Obsah MgO je konstantní (cca 10 %)
4. Model dovoluje výběr jedné ze tří možností ukazující:
 - konstantní poměr dezoxidačních produktů : $(\%Al_2O_3) / (\%SiO_2) = 2,5$
 - bazicita strusky : $(\%CaO)/(\%SiO_2)$
 - Manesmannův index: $(\%CaO)/(\%SiO_2)/(\%Al_2O_3)$

Volba jedné ze tří možností je závislá na lokálních potřebách.

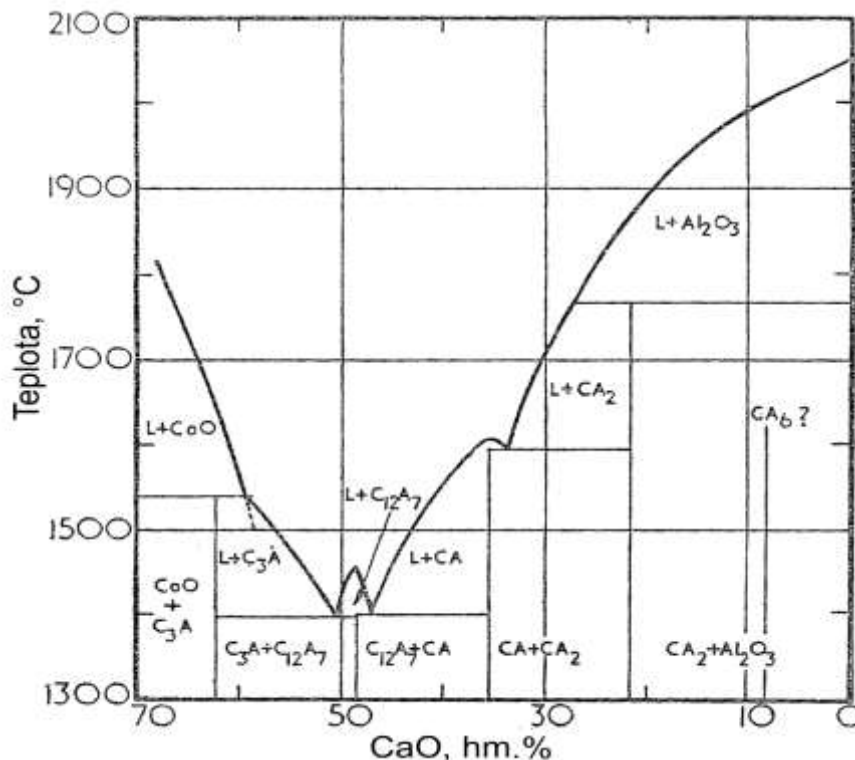
Reakce (8) je endotermická a proto probíhá s rostoucí teplotou v požadovaném směru. Vliv teploty je zahrnut v rovnovážné konstantě rovnice (10). Další faktor, který ovlivňuje obsah síry v kovu je aktivita kyslíku. Ta je závislá na stupni dezoxidace. Z rovnice (9) je patrné, že nižší obsah kyslíku vede k snížení obsahu síry v oceli.

Po úspěšné dezoxidaci je třeba sestavit takovou strusku, která je schopna pohltit co nejvíce síry. Z rovnice (9) vyplývá, že vhodná struska musí mít vysokou aktivitu CaO. Carter a kolektiv [6] se zabývali stanovením aktivity CaO v CaO- Al_2O_3 struskách. Aktivity CaO uvádějí pro různé složení strusek v tabulce 1.

Tabulka 1 Aktivity vápna v dvousložkových struskách CaO- Al_2O_3

Složení strusky		$a_{(CaO)}$, 1
CaO, hm. %	Al_2O_3 , hm. %	
41,8	58,2	0,070
42,8	57,2	0,085
44,8	55,2	0,117
48,0	52,0	0,215
49,5	50,5	0,285
51,3	48,7	0,410
53,2	46,8	0,510
55,0	45,0	0,650
56,8	43,2	0,800
58,5	41,5	1,000

K téměř totožným výsledkům dospěli i autoři [7], kteří dále uvádějí sulfidové kapacity strusek při teplotě 1500°C. Teplota tavení strusky obsahující 58,5 hm.% CaO a 41,5 hm.% Al_2O_3 je něco málo pod 1550°C (viz. obrázek 1).



Obr. 1 Binární diagram CaO- Al_2O_3 , C = CaO a A = Al_2O_3

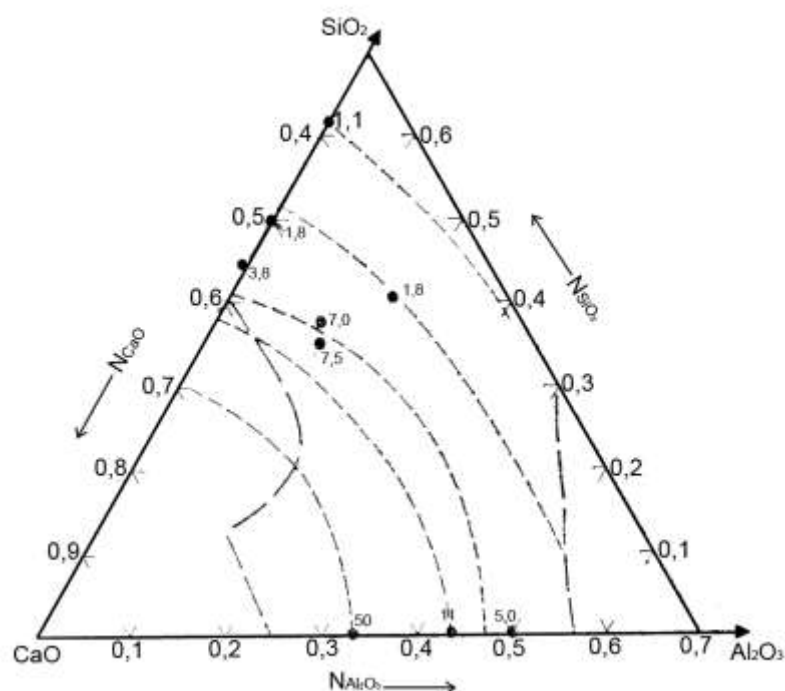
V praxi obsahují rafinační strusky obvykle více než dvě složky a proto je třeba posoudit i vliv ostatních oxidů. Dalšími oxidy, které se běžně vyskytují v metalurgických struskách jsou SiO_2 a MgO .

Abraham a kol. [8] porovnávali vliv SiO_2 a Al_2O_3 na sulfidovou kapacitu strusek při teplotě 1500°C. Postupným nahrazováním oxidu křemičitého oxidem hlinitým se sulfidová kapacita strusky zvyšovala, což je patrné z tabulky 2.

Tabulka 2 Sulfidové kapacity vybraných strusek

Složení strusky				$(\text{CaO} + \text{MgO}) / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2)$	C_s , hm.% při 1500°C
CaO, hm.%	Al_2O_3 , hm.%	MgO, hm.%	SiO_2 , hm.%		
43,0	15,0	12,0	30,0	1,222	$5,43 \cdot 10^{-4}$
43,0	20,0	12,0	25,0	1,222	$6,85 \cdot 10^{-4}$
45,0	25,0	10,0	20,0	1,222	$8,92 \cdot 10^{-4}$

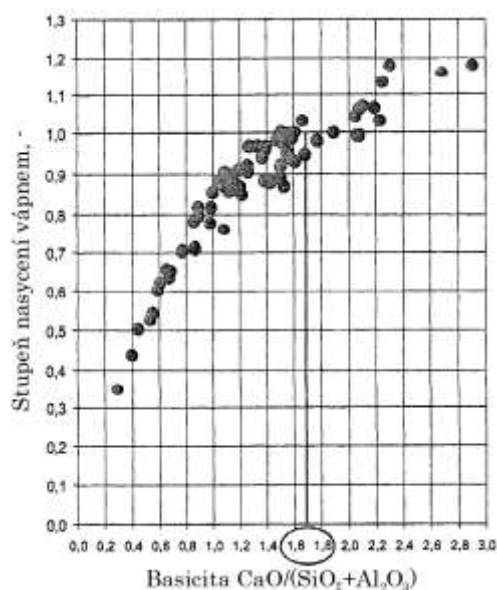
Tuto závislost je možno vypočítat i z třífázového diagramu CaO- SiO_2 - Al_2O_3 , kde jsou uvedeny sulfidové kapacity strusek (obrázek 2). V třífázovém diagramu je také vyznačena tekutá oblast při teplotě 1500°C.



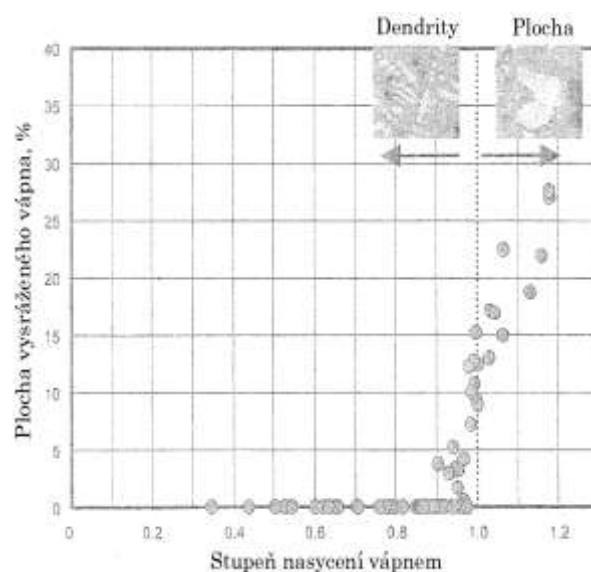
Obr. 2 Sulfidové kapacity $\times 10^{-4}$ při teplotě 1500°C v třífázovém diagramu, kde N znamená molový zlomek dané složky

Jak již bylo uvedeno, struska schopna vázat síru musí obsahovat co nejvíce volného CaO, respektive musí mít co nejvyšší aktivitu CaO. Nejvyššího odsířovacího potenciálu můžeme dosáhnout použitím vápnem nasycených strusek [5]. Nedostatek vápna v pánvové strusce vede k poklesu odsíření z termodynamických důvodů. Na druhou stranu přebytek vápna nebo periklasu vede k heterogenitě strusky, což vede k poklesu odsíření z kinetických důvodů.

Autoři práce [5] sledovali v utuhlých struskách precipitaci vápna. Na základě toho, zda CaO precipitovalo dendriticky či sféricky, posuzovali zda bylo vápno ve strusce rozpuštěno či nikoli. Z výsledků dospěli k závěru, že optimální bazicita vyjádřená vztahem CaO ku $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ je 1,7. To dokumentují na obrázku 3, kde znázorňují vliv bazicity strusky na stupeň nasycení strusky vápnem a na obrázku 4, kde znázorňují vliv stupně nasycení na způsob precipitace vápna.

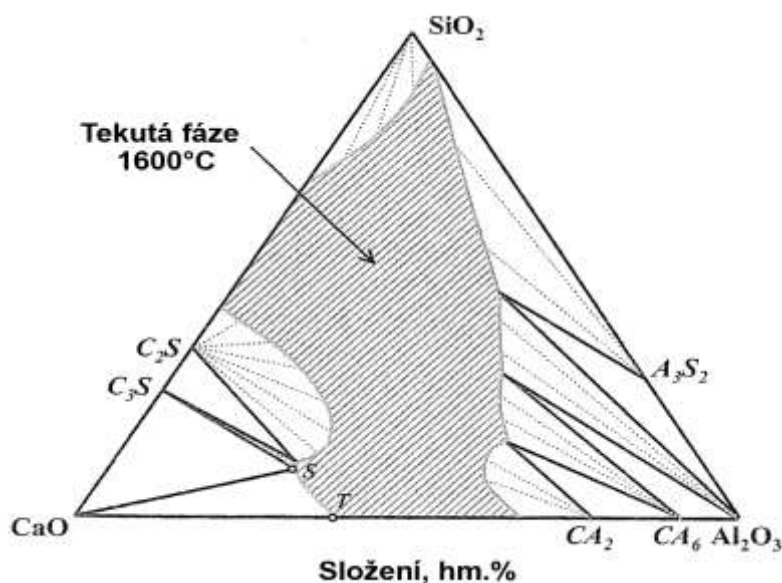


Obr. 3 Vliv basicity $\text{CaO} / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ na stupeň nasycení vápnem



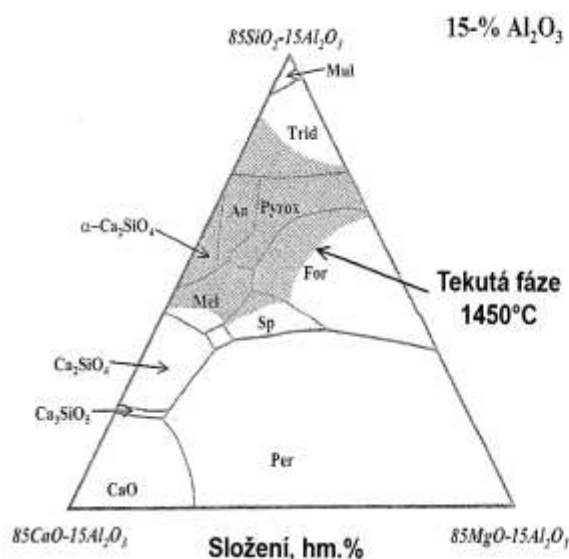
Obr. 4 Množství vysráženého vápná jako funkce stupně nasycení

Autoři práce [2] sestavili třífázový diagram $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ a vyznačili tekutou oblast při teplotě 1600°C (obrázek 5). V tomto diagramu je pak mezi písmeny S-T vyznačena oblast, kde je aktivita CaO rovna jedné a struska je tekutá a tedy homogenní.

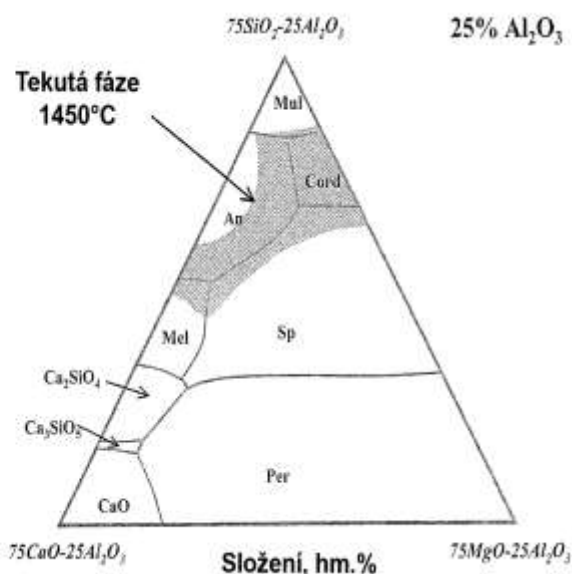


Obr. 5 Třífázový diagram $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ s vyznačením jednotlivých fází a tekutou oblastí, kde každý vrchol trojúhelníku představuje 100 hm.% uvedené složky

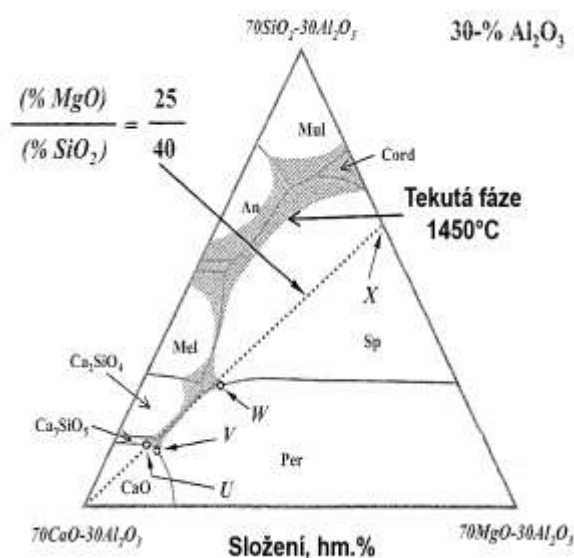
Dále pak [2] zkoumali schopnost $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ strusek pohltnout síru a stanovit tedy jejich sulfidovou kapacitu při teplotě 1450°C . Proto sestavili čtyři třífázové diagramy $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO}$ s konstantním obsahem Al_2O_3 . Každý znázorněný diagram měl jinou hodnotu Al_2O_3 a to 15, 25, 30 a 35 hm.%. V diagramech byla vyznačena oblast, kde je aktivita CaO rovna popřípadě blízká jedné a oblast kdy je struska tekutá při teplotě 1450°C . Z obrázků 6-9 je možno vidět, že v případě 15-ti a 25-ti hm.% Al_2O_3 není oblast z jednotkovou aktivitou CaO tekutá. Proto byly dále zkoumány pouze strusky s 30-ti a 35-ti hm.% Al_2O_3 .



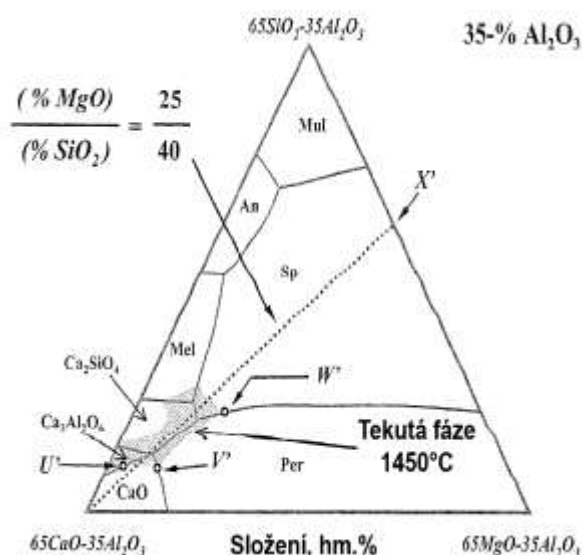
Obr. 6 Třífázový diagram CaO-SiO₂-MgO s 15% Al₂O₃, kde vrchol trojúhelníku představuje 85% složky a 15% Al₂O₃



Obr. 7 Třífázový diagram CaO-SiO₂-MgO s 25% Al₂O₃, kde vrchol trojúhelníku představuje 75% složky a 25% Al₂O₃



Obr. 8 Třífázový diagram CaO-SiO₂-MgO s 30% Al₂O₃, kde vrchol trojúhelníku představuje 70% složky a 30% Al₂O₃



Obr. 9 Třífázový diagram CaO-SiO₂-MgO s 35% Al₂O₃, kde vrchol trojúhelníku představuje 65% složky a 35% Al₂O₃

Tečkovaná čára v obrazech 8 a 9 vyznačuje pásmo, kde je poměr oxidů MgO a SiO₂ roven 25 ku 40. Tento poměr byl vybrán, protože odpovídá tekuté oblasti strusek při teplotě 1450 °C. Pro výzkum bylo použito 14 strusek se složením uvedeným v tabulce 3.

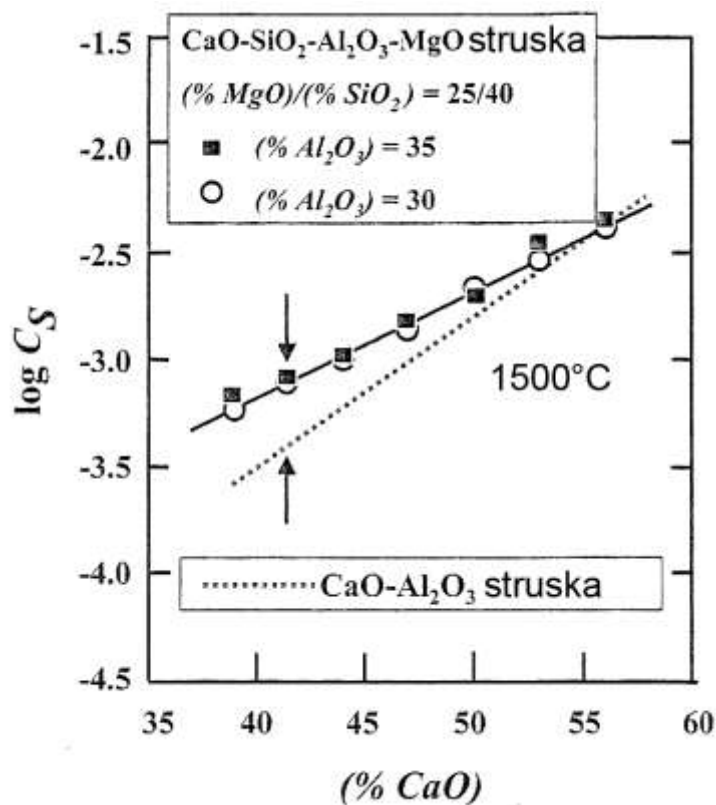
Tabulka 3 Složení zkoumaných strusek

Označení vzorku	Složení strusky, hm. %				MgO/ SiO ₂	Optická basicita Λ
	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	SiO ₂		
35-A	56,00	35,00	3,46	5,54	25/40	0,775
35-B	53,00	35,00	4,62	7,38	25/40	0,762
35-C*	50,00	35,00	5,77	9,23	25/40	0,750
35-D	47,00	35,00	6,92	11,08	25/40	0,738
35-E*	44,00	35,00	8,08	12,92	25/40	0,726
35-F	41,50	35,00	9,04	14,46	25/40	0,717
35-G*	39,00	35,00	10,00	16,00	25/40	0,707
30-A	56,00	30,00	5,38	8,62	25/40	0,773
30-B	53,00	30,00	6,54	10,46	25/40	0,760
30-C	50,00	30,00	7,69	12,31	25/40	0,748
30-D	47,00	30,00	8,85	14,15	25/40	0,736
30-E	44,00	30,00	10,00	16,00	25/40	0,724
30-F	41,50	30,00	10,96	17,54	25/40	0,714
30-G	39,00	30,00	11,92	19,08	25/40	0,705

Tyto strusky byly zahřáté na teplotu 1500°C a po dobu šesti hodin ponechány v plynném prostředí složeném z Ar, CO, CO₂ a SO₂. Tato doba byla určena jako dostatečná pro dosažení termodynamické rovnováhy, které bylo dosaženo zvyšováním a snižováním obsahu síry. Po ochlazení byly strusky předloženy k chemické analýze síry založené na běžné spalovací metodě. Z parciálních tlaků O₂, S₂ a konečného obsahu síry byla podle rovnice (17) vypočtena sulfidová kapacita strusek.

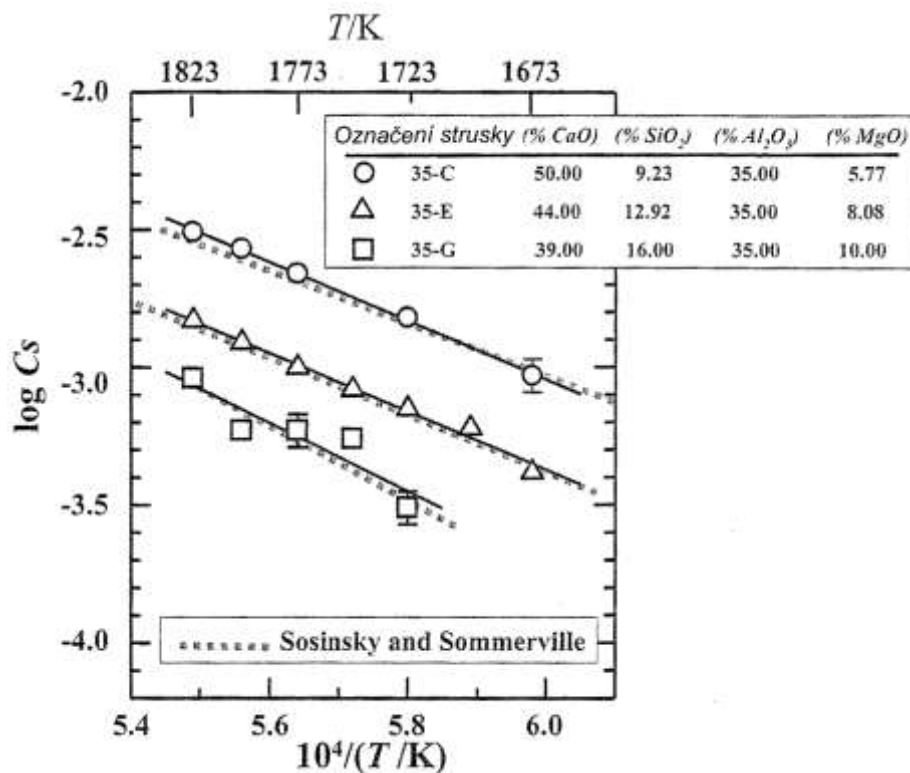
$$C_s = (S) p_{O_2}^{1/2} / p_{S_2}^{1/2} \quad (17)$$

Výsledky byly porovnávány s pracemi jiných autorů, kteří se zabývali stanovením sulfidové kapacity dvousložkových strusek CaO-Al₂O₃. Porovnáním bylo zjištěno, že se zvyšujícím obsahem CaO se zvyšuje sulfidová kapacita jak čtyřsložkových tak dvousložkových strusek. Nahrazením Al₂O₃ ve strusce oxidy MgO a SiO₂ ve vhodném (výše uvedeném) poměru bude dosaženo vyšší sulfidové kapacity, což je patrné z obrázku 10.



Obr. 10 Vztah mezi sulfidovou kapacitou a obsahem CaO

U strusek označených hvězdičkou v tabulce 3 byl měřen rovnovážný obsah síry ve strusce a následně vypočtena sulfidová kapacita pro několik teplot. Z výsledků byla stanovena teplotní závislost sulfidové kapacity strusek a porovnána s výsledky Sosinskiho a Sommervilla (obrázek 11).

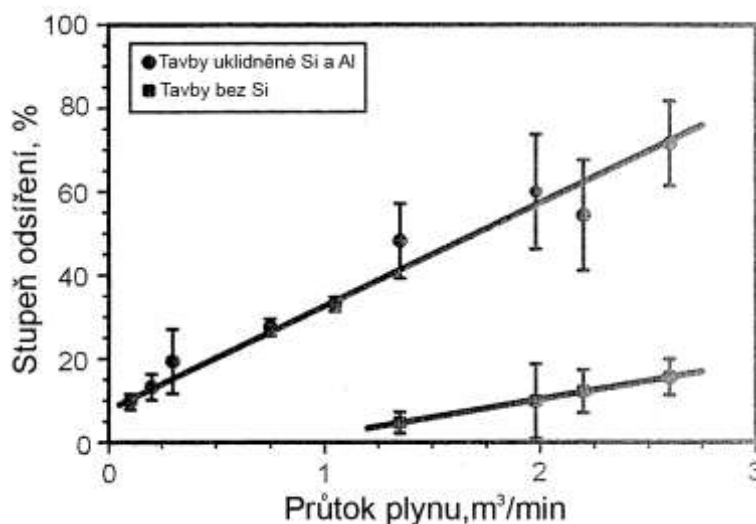


Obr. 11 Teplotní závislost sulfidové kapacity strusek

1.1.3 Způsoby intenzifikace odsíření

Máme-li tedy strusku vhodného chemického složení, která zajišťuje dostatečnou sulfidovou kapacitu a je tekutá v oblasti teplot tavení oceli, zbývá zajistit maximální reakční povrch mezi struskou a ocelí. Reakční povrch mezi struskou a ocelí lze ovlivnit intenzitou míchání kovu. Mnoho autorů [10, 26, 27 a další] dospělo k očekávanému závěru, že zvýšený průtok argonu, respektive zvýšená intenzita míchání, vede k vyššímu odsíření. Intenzitu míchání lze významně zvýšit zabudováním většího počtu dmýchacích tvárnic do pánve [11]. Přesto není v provozních podmínkách dosaženo termodynamické rovnováhy mezi struskou a kovem. To je způsobeno tím, že v praxi není doba zpracování dostatečně dlouhá a navíc dochází i k reakci mezi taveninou a atmosférou nad lázní, která zanáší při odhalení hladiny kovu do oceli kyslík. Jiné podmínky mohou být nastaveny ve vakuu.

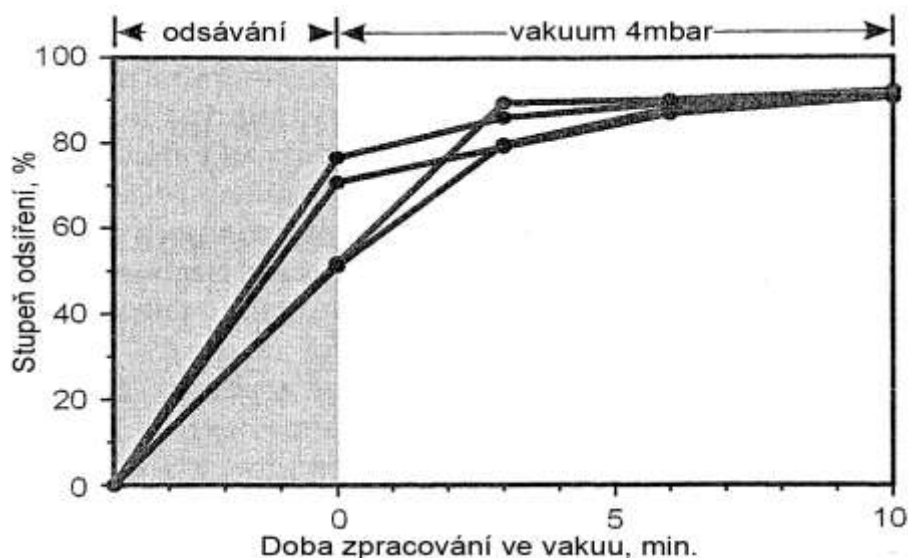
Autoři práce [10] se zabývali odsířením dvou typů (bez Si a s Si) uklidněných ocelí v pánvích o objemu 185 tun. Nejprve byla ocel dezoxidována a poté byla vytvořena rafinační struska s maximální sulfidovou kapacitou. Množství strusky bylo 15 kg na tunu oceli. Po vytvoření vhodných podmínek byla pozorována rychlost odsíření za atmosférického tlaku s různými průtoky argonu, který byl dmýchán přes tři porézní tvárnice umístěných ve dně pánve. Po deseti minutách míchání bylo, u ocelí obsahujících nad 0,10 hm.% Si, dosaženo 75-ti procentního odsíření oceli. Tohoto odsíření bylo dosaženo při průtoku argonu 2600 litrů za minutu. Při stejném průtoku nebylo u ocelí obsahujících do 0,02 hm.% Si dosaženo ani 20-ti procentního odsíření. Výsledky jsou znázorněny na obrázku 12.



Obr. 12 Vliv průtoku argonu na stupeň dosaženého odsíření po 10 minutách míchání

Jak je vidět na obrázku, vyšší průtok argonu znamenal vyšší odsíření. Nicméně ani při průtoku 2600 litrů za minutu nebyla plně využita sulfidová kapacita strusky a nebylo tedy dosaženo rovnovážného stavu. Ten mohl být narušen atmosférou, respektive rozpouštěním kyslíku z atmosféry do oceli. Aby nedocházelo k reoxidaci oceli byly další tavby zpracovány pod ochrannou argonovou atmosférou. Pánev byla převezena do nádoby, která byla hermeticky uzavřena a pomocí paroproudých vývěv byl snížen tlak pod 4 milibary. Po odsátí vzduchu byla nádoba zaplavena argonem na 1 bar. Poté bylo teprve zahájeno míchání oceli argonem a sledováno odsíření oceli. Průběh odsíření, u taveb v ochranné atmosféře, byl stejný jako u běžně zpracovaných taveb stejné jakosti. To ukazuje na to, že i při evakuaci kyslíku z atmosféry není plně využito sulfidové kapacity a nedochází tedy k dokonalému styku mezi struskou a ocelí.

Poslední sekvence taveb byla zpracována ve vakuu při tlaku pod 4 milibary. Míchání argonem bylo zahájeno už při odsávání vzduchu z nádoby. Během 4 minut, což je doba odsátí vzduchu z nádoby, byl obsah síry v oceli již o 50 % nižší. Ve vakuu došlo k dalšímu poklesu síry a její konečný obsah byl za 10 minut snížen o 90% (obrázek 13).

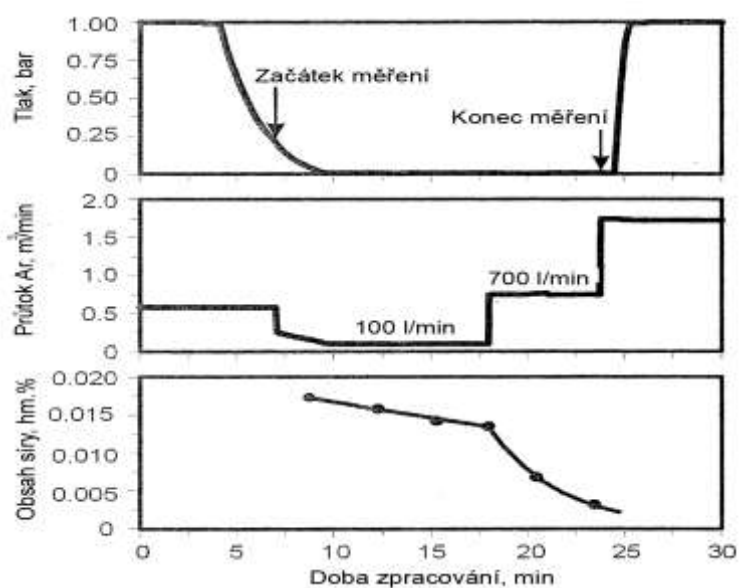


Obr. 13 Průběh stupně odsíření při vakuu a průtoku argonu 0,75 m³/min.

Autoři se domnívají, že tento pokles je způsoben zvýšenou intenzitou míchání při sníženém tlaku. To potvrzuje následující rovnice, která mimo jiné popisuje vliv tlaku nad lázní na míchací energii:

$$\varepsilon = 14,23 \left(\frac{V \cdot T}{M} \right) \cdot \log \left(\frac{1+H}{1,48 P_0} \right) \quad (18)$$

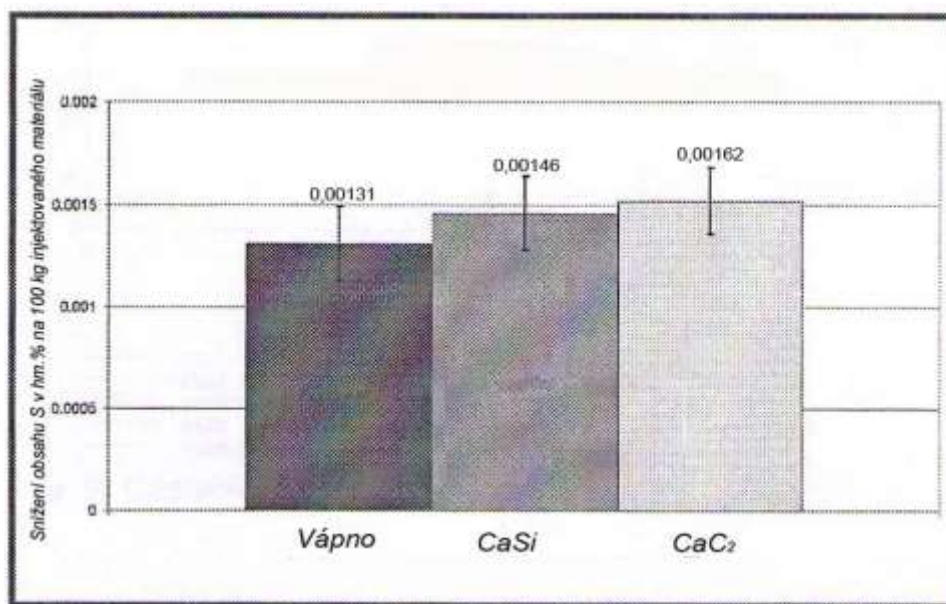
Aby si tento závěr ověřili vyrobili další tavbu ve vakuu, kterou prvních 10 minut míchali se sníženou intenzitou argonu, 100 litrů za minutu, a dalších 7 minut zvýšili průtok na 700 litrů za minutu. Při zvýšeném průtoku argonu došlo k strmému poklesu obsahu síry v kovu jak dokumentuje obrázek 14.



Obr. 14 Vývoj obsahu síry ve vakuu při změně průtoku argonu

Další možností jak snížit, respektive urychlit odsíření, je vstřelování materiálu s obsahem vápníku do oceli.

Autoři práce [4] porovnávali účinnost vápna, silikokalcia a karbidu vápníku na odsíření. Materiály byly injektovány do kovové lázně přes trysku. Počáteční obsah síry byl v rozmezí 0,005 až 0,009 hm.%. Na obrázku 15 je uvedeno průměrné snížení obsahu síry v hm. % na 100 kg injektovaného materiálu. Z obrázku je patrný slabší účinek vápna, který si autoři vysvětlují zanášením kyslíku do kovu, který v souladu z rovnicí (9) zhoršuje stupeň odsíření. Nicméně se při reakci musí projevit negativní vliv teploty tavení vápna v porovnání s ostatními odsiřovadly.



Obr.15 Pokles obsahu síry v hm.% na 100 kg injektovaného materiálu pro tři druhy materiálu

Jiní autoři se zabývali vlivem injektáže prachových směsí ve vakuu. V práci [49] jsou porovnávány dva způsoby dávkování struskotvorných přísad do vakuové komory. V prvním případě se jednalo o klasické dávkování přísad přes výškové zásobníky a v druhém případě byly přísady injektovány přes horní trysku. V obou případech bylo použito struskotvorné směsi CaO-CaF₂ (60/40). Pokusy na 80-ti tunové pánvi ukázali, že v případě injektáže přísad přes trysku dochází k rychlejšímu odsíření (obrázek 16). To si autoři vysvětlují zvětšením rozhraní mezi struskou a kovem. Zatímco při injektáži struskotvorných přísad do oceli mohou reakce probíhat na celém povrchu, při klasickém dávkování nedochází k reakci mezi povrchem strusky, která není v kontaktu s ocelí.



Obr. 16 Závislost odsíření na čase pro dva způsoby
dávkování struskotvorných přísad

Tusset a kolektiv [50] zkoumali vliv injektování struskotvorných přísad ve vakuu. V odplynovací stanici injektovali přes horní trysku směsi CaO-CaF_2 (70/30) a $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ do uklidněné oceli. Při použití směsi CaO-CaF_2 bylo dosaženo odsíření až 85 %. Stupeň odsíření se zvyšoval s prodloužením doby injektování směsi. S $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ nebylo dosaženo ani 45-ti % odsíření.

1.2 Odvodění

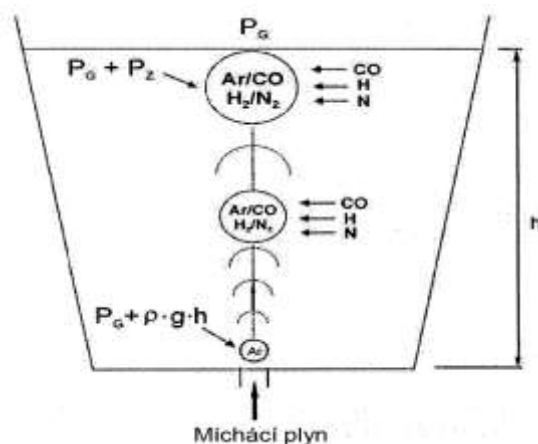
Odstraňování vodíku z ocelových tavenin probíhá při mimopecní rafinaci v zařízení kesonového typu přes bubliny dmýchaného inertního plynu a volnou hladinu taveniny, vystavenou účinku sníženého tlaku. Pokud je vyvolána pod tlakem také uhlíková reakce, pak vzniklé bubliny CO rovněž zajišťují vylučování vodíku z taveniny. V podstatě jde o extrakci vodíku podle rovnice:



Za předpokladu, že atomárně rozpuštěný vodík v oceli představuje zředěný roztok, můžeme jeho obsah vyjádřit Sievertsovým zákonem:

$$|H| = K_{|H|} \sqrt{p_{H_2}} \quad (20)$$

Z rovnice je zřejmé, že množství vodíku v oceli se řídí parciálním [17] tlakem H_2 . Kleimt [26] popisuje odplynění na povrchu plynové bubliny, která je foukána do kovu dnem pánve. Atomárně rozpuštěný plyn difunduje k povrchu bubliny, během jejího stoupání kovem, kde molekularizuje podle rovnice (19). Tlakové podmínky jsou znázorněny na obrázku 17.

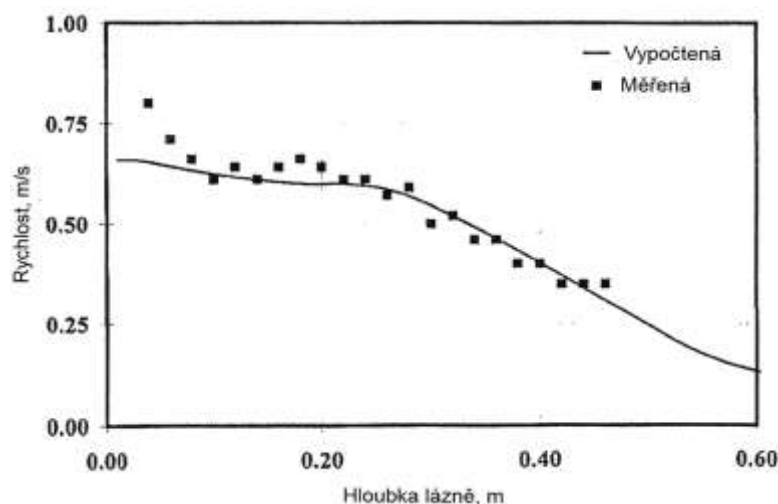


Obr. 17 Tlakové podmínky v bublině argonu

Parciální tlak reakčního plynu blízko pod povrchem lázně vyplývá z tlaku ve vakuové komoře P_G a tlaku P_Z . Kde P_Z je ferostatický tlak působící na bublinu těsně pod hladinou. Tlak P_Z je ovlivněn velikostí bubliny a proto závisí na množství dmýchaného argonu a na typu použité tvárnice. Vzhledem k tomu, že doba průchodu bubliny kovem je krátká, nedejde pravděpodobně k dosažení termodynamické rovnováhy podle Sievertsova zákona v bublině.

K odplynění oceli dochází i přes volnou hladinu oceli. Ve vakuu je obsah vodíku řízen parciálním tlakem vodíku podle rovnice (20). Proto je další nutnou podmínkou odplynění zajištění cirkulace či promíchání kovu tak, aby byl odplyněn co největší objem. Reakční plocha i její obnovení se dá řídit různými způsoby míchání. Nejobvyklejším způsobem míchání je foukání inertního plynu přes porézní tvárnici, ale existují i jiné způsoby míchání jako jsou indukční míchače apod. Způsobem míchání se zabývalo mnoho autorů [18, 19, 20, 21, 22, 23, 24]. Nejprve byl vyvinut matematický model, který měl predikovat chování kovu v různých nádobách. Poté byl vytvořen skleněný model pro systém voda-plyn, který posloužil k upřesnění a ověření matematického modelu.

Modelováním míchání se zabývali například Jonsson [13] a Hsiao. Tito autoři ověřili matematický model porovnáním s praktickými výsledky. A to tak, že porovnali vypočtenou povrchovou rychlost proudění kapaliny se skutečně naměřenou rychlostí proudění [14, 22]. Po úspěšném pokusu byly výsledky ověřeny přímo na ocelárnách v Ovako Steel a ve Fagerstě [15 a16].



Obr. 18 Porovnání mezi měřenou a vypočtenou rychlostí proudění oceli ve středu pánve blízko povrchu

Dobrá shoda predikované a naměřené hodnoty vedla Jonssona k použití modelu pro stanovení obsahu vodíku v oceli. Tento model použil i Jauhianinen [12] k predikci odstraněného vodíku pro čtyři různé způsoby míchání. Dále v továrně v Oxelösundu [12] porovnával obsah vodíku predikovaný matematickým modelem se skutečně naměřeným obsahem v oceli.

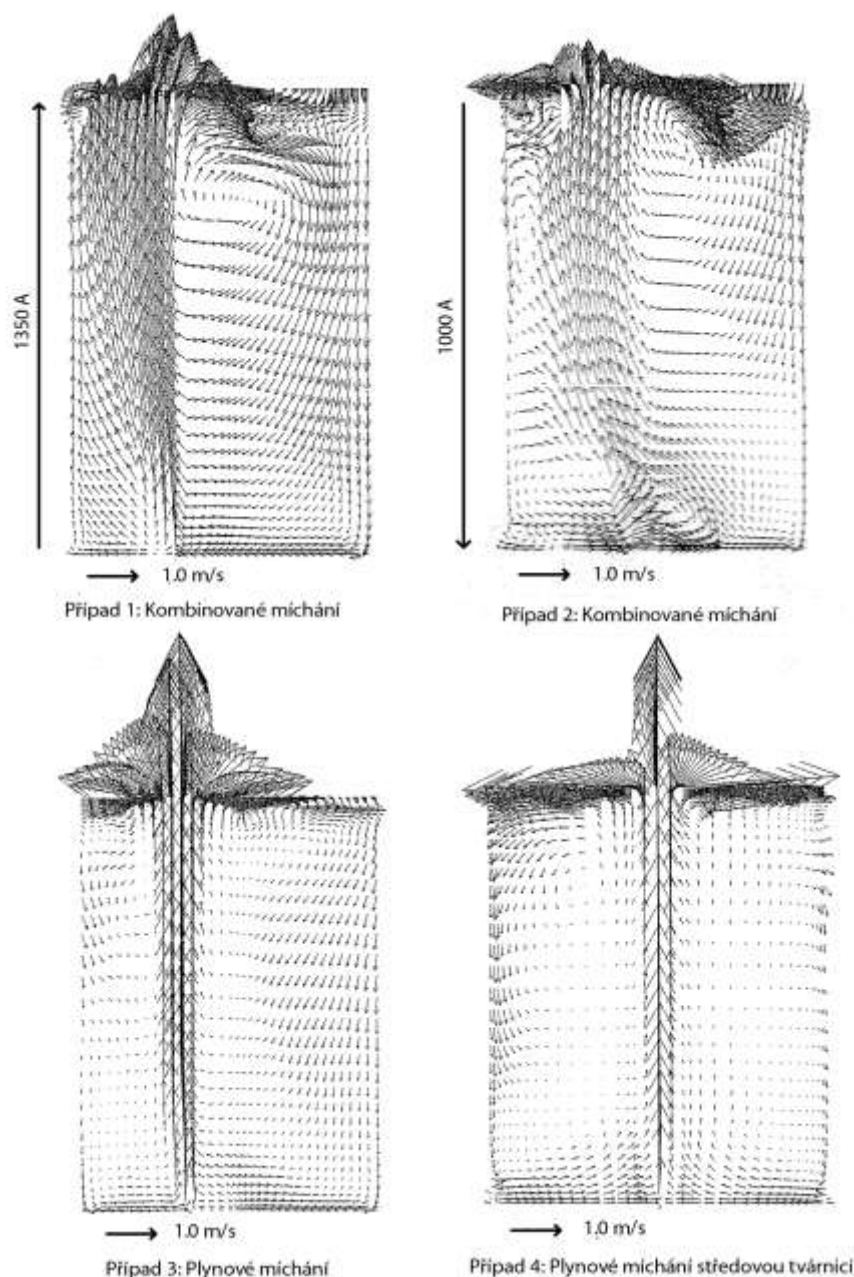
Experiment byl proveden při výrobě mikrolegované oceli. Nejprve byla vyrobena tavba ve 190-ti tunovém LBE konvertoru. Při odpichu byla dezoxidována ferosiliciem a hliníkem. Sekundární rafinace byla provedena na pánvové peci Asea – SKF, která je vybavena indukčním a plynovým mícháním. Před a po vakuování byla změřena teplota a odebrán vzorek oceli. Dále byl změřen obsah vodíku přístrojem Hydris od firmy Electro-Nite. K míchání oceli byl použit proud 1300 A s prouděním nahoru a plyn, který byl foukán přes dvě porézní tvárnice. Porézní tvárnice byly umístěny 0,55R od středu pánve a svírali úhel 120°. Tavba byla zpracována ve vakuu 44 minut a po jejím odplynění byl změřen obsah vodíku v oceli. Tento výsledek byl porovnán s vypočítaným obsahem vodíku. Rozdíl mezi naměřeným a vypočteným obsahem vodíku byl pouze 0,2 ppm. Autoři usoudili, že matematický model je vhodný pro predikci odstraněného vodíku z oceli.

Pomocí matematického modelu byly provedeny predikce proudění oceli pro čtyři různé způsoby míchání ve vakuu. U prvních dvou způsobů míchání bylo využito kombinace indukčního a plynového míchání. Ve třetím a čtvrtém případě byla ocel míchána pouze plynem dmýchaným přes porézní tvárnici. V tabulce 4 jsou uvedeny způsoby míchání.

Tabulka 4 Způsoby míchání oceli

Případ	Způsob míchání	Umístění tvárnice na dně pánve	Intenzita míchání
1	Kombinované míchání s proudovým polem nahoru	Dvě porézní tvárnice umístěné ve vzdálenosti 0,55R od středu a svírající úhel 120°	I = 1350 A Q1 = 270 l/min Q2 = 270 l/min
2	Kombinované míchání s proudovým polem dolů	Dvě porézní tvárnice umístěné ve vzdálenosti 0,55R od středu a svírající úhel 120°	I = 1000 A Q1 = 270 l/min Q2 = 270 l/min
3	Míchání plynem	Dvě porézní tvárnice umístěné ve vzdálenosti 0,55R od středu a svírající úhel 120°	Q1 = 270 l/min Q2 = 270 l/min
4	Míchání plynem	Dvě porézní tvárnice umístěné ve středu pánve	Q1 = 270 l/min Q2 = 270 l/min

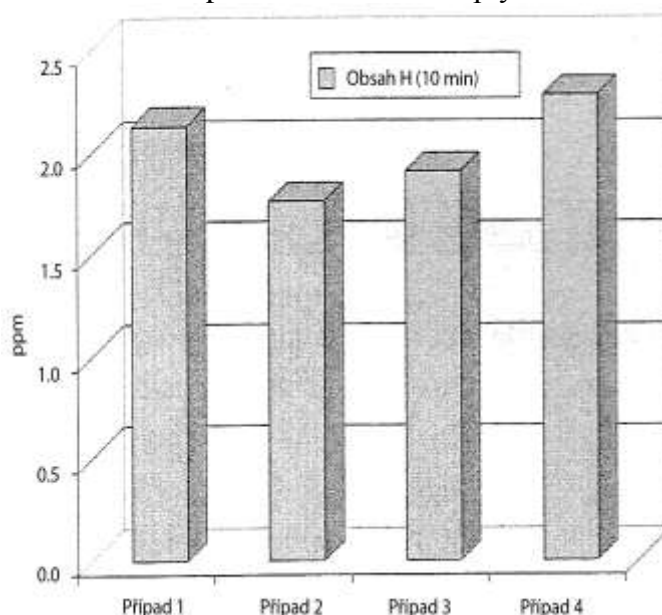
Na obrázku 19 je zobrazena predikce proudového pole pro čtyři různé způsoby míchání.



Obr. 19 Proudové pole ve vertikálním řezu pánví pro čtyři způsoby míchání

Obrázky představují vertikální řez pánví přes porézní tvárnice. V prvním případě je jasně vidět, že indukční míchání má silný vliv na proudové pole. Umístění porézních tvárnice v blízkosti stejné stěny jako indukční míchač způsobuje narušení proudu na jednom okraji pánve a tvorbu cirkulačních smyček na druhé straně pánve. V třetím a čtvrtém případě bylo použito pouze míchání plynem přes porézní tvárnice. Proudový tok odpovídal toku proudícího plynu a rychlost proudění byla vyšší než v prvním a druhém případě. Celkové proudové pole je však klidnější než při použití indukčního míchání. I v těchto případech dochází k tvorbě cirkulačních smyček na okraji pánve. Ve druhém případě, kde je proud indukčního míchače usměrněn směrem dolů, se proudové pole hodně liší od ostatních případů. Proud v blízkosti stěny způsobí to, že proudové pole je strháváno směrem dolů a to způsobí pohyb kovu ve větším objemu pánve. Celkové proudící pole se tedy v druhém případě jeví

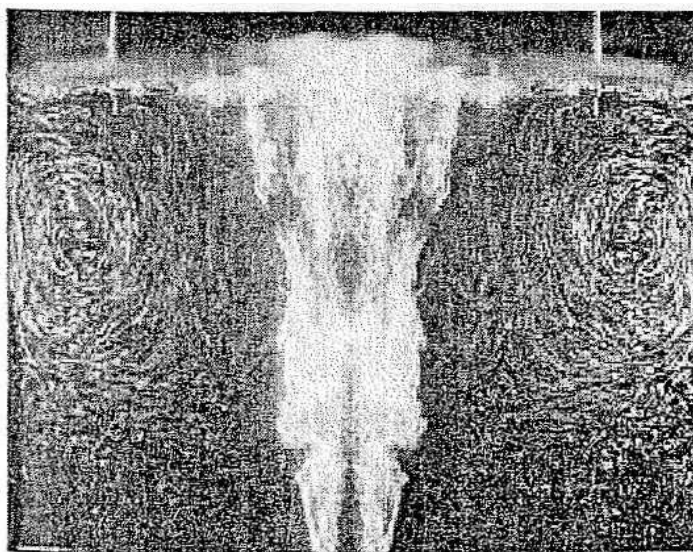
jako více komplexní. Pro jednotlivé způsoby míchání byl z matematického modelu vypočten předpokládaný obsah vodíku v oceli po 10-ti minutách odplyňování.



Obr. 20 Obsah vodíku po 10-ti minutách vakua pro čtyři způsoby míchání

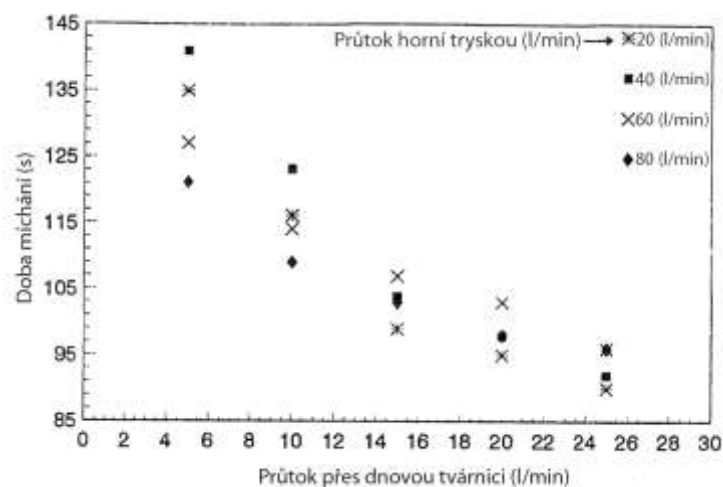
Jak je vidět z obrázku 20 nejnižší obsah vodíku bude v případě 2 a to 1,8 ppm. Vypustíme-li z hodnocení případ 4, u kterého byly porézní tvárnice umístěné ve středu pánve, je možné si všimnout, že čím větší odpor je kladen průchodu plynové bubliny tím je dosaženo vyššího stupně promíchání. Zatímco v případě 1 prochází proud ve stejném směru jako stoupající bubliny argonu, v případě 2 je tomu naopak.

Mukhopadhy a kolektiv, kteří se zabývali růstem bublin plynu a změnou proudového pole při různých průtocích zjistili, že při nižším průtoku je proudové pole sice stabilnější, ale při vyšším průtoku dochází k vytváření cirkulačních smyček (obrázek 21). Tím je zajištěno lepší promíchání oceli a dochází k rychlejšímu dosažení termodynamické rovnováhy.



Obr. 21 Fotografie z výzkumu prof. Shoji Taniguchiho, která zachycuje tvorbu cirkulačních smyček způsobených prouděním plynu.

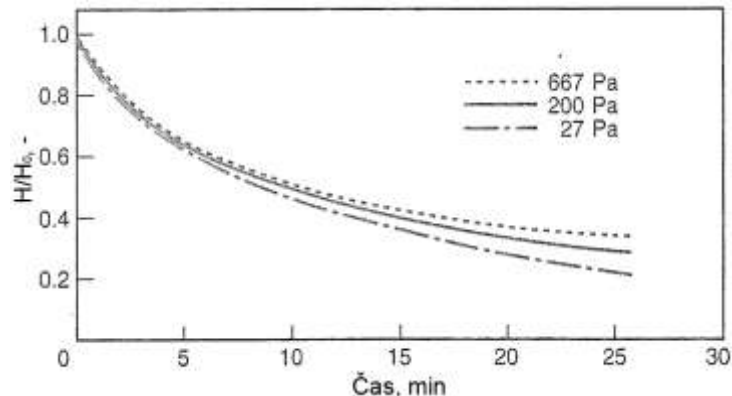
V další práci [17] se Hallberg kromě vlivu průtoku argonu a tlaku nad lázní zabýval i množstvím strusky na odplynění oceli. I jeho výsledky dokazují, že zvýšení průtoku argonu vede k zvýšení cirkulace oceli a k rychlejšímu dosažení termodynamické rovnováhy (obrázek 21).



Obr. 21 Vliv průtoku přes dnovou tvárnici na dobu míchání

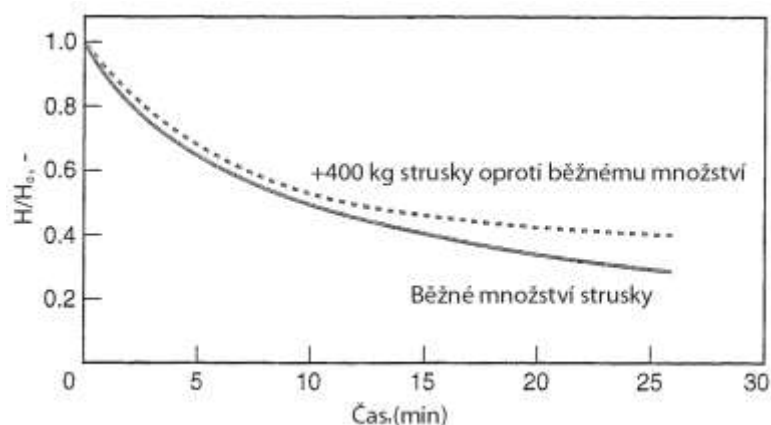
Halbergův závěr potvrzují i jiní autoři např. Krishnakumar, Ballal [20], Cotchen [26] či Chen a Wang [18], kteří se mimo jiné zabývali hledáním optimálního míchání umístěním porézních tvárnic na dně pánve a stanovením průtoku plynu.

Hallberg dále pomocí matematického modelu vytvořil křivky závislosti obsahu vodíku na čase (viz. obrázek 23) pro tři různé úrovně vakua.



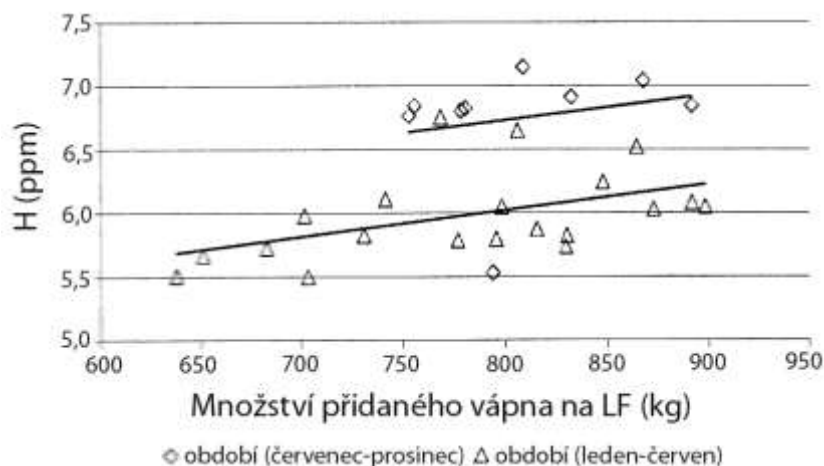
Obr. 23 Vliv úrovně vakua na snížení vodíku při kombinovaném míchání

Další provozní parametr, který byl studován byl vliv množství pánvové strusky na odvoďčení. Jak je vidět z obrázku 24, zvýšené množství strusky vedlo prokazatelně k pomalejšímu odvoďčení.



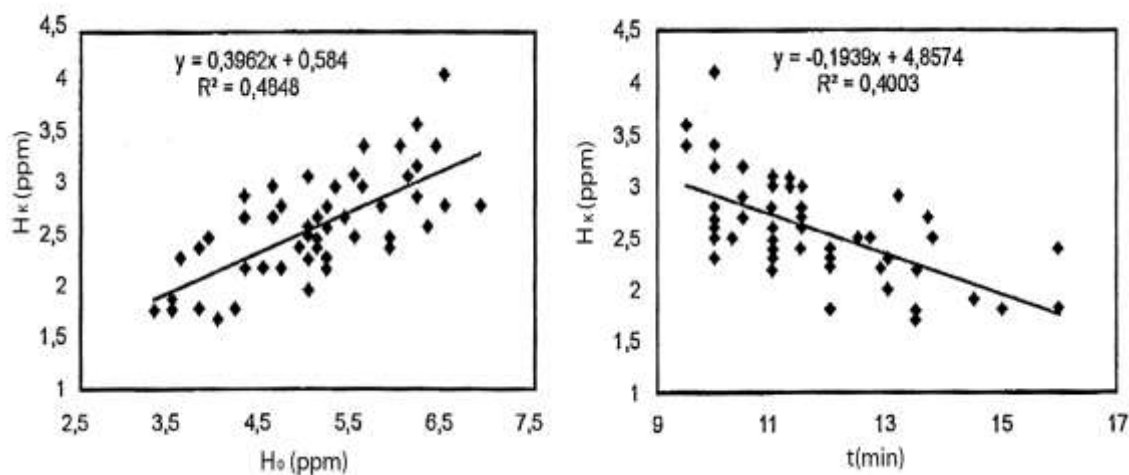
Obr. 24 Vliv různého množství strusky na vývoj obsahu vodíku v oceli

Cotchen [27] došel k podobnému závěru, když sledoval vliv přidaného vápna před odplyněním na obsah vodíku (obrázek 25)



Obr. 25 Vliv množství přidaného vápna na LF na počáteční obsah vodíku

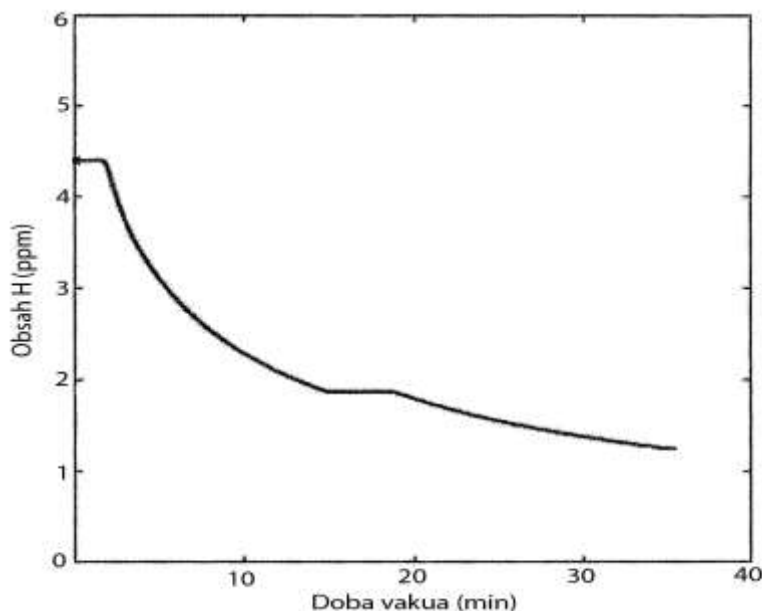
V provozních podmínkách na vakuovací stanici RH si Cigasov, Sarycev [25] a další zvolili čtyři proměnné, které mají vliv na konečný obsah vodíku. Mezi proměnnými byli mimo jiné počáteční obsah vodíku a doba odplynění. Pro každou proměnnou posbírali 100 naměřených dat a vytvořili graf závislosti konečného obsahu vodíku v oceli na těchto proměnných.



Obr. 26 Vliv konečného obsahu vodíku na počátečním obsahu vodíku a době vakua

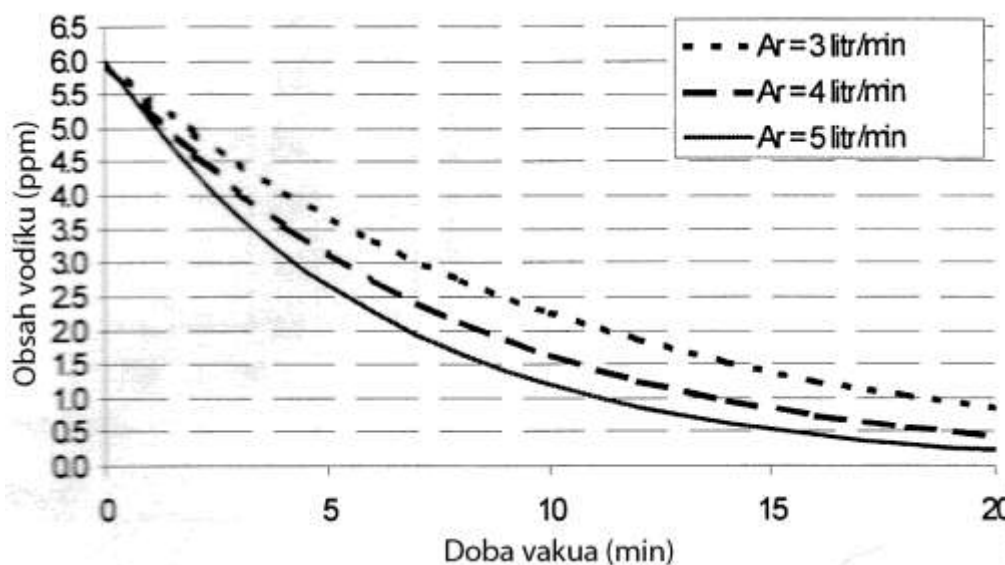
Z grafů závislostí je patrné, že konečný obsah vodíku závisí jak na počátečním obsahu vodíku, tak na době odplynění.

Na ocelárně v Edelstahlwerke Buderus byl proveden podobný výzkum u 30-ti dezoxidovaných taveb [26]. Na obrázku 27 je zobrazena závislost konečného obsahu vodíku na době hlubokého vakua.



Obr. 27 Vliv obsahu vodíku na době vakua

Autoři dospěli k názoru, že počáteční obsah vodíku má jen malý vliv na konečný výsledek, protože během prvních deseti minut je rychlost odplynění velmi vysoká. To potvrzuje i práce Cotchena [27], který mimo jiné sledoval i vliv průtoku argonu na odplynění.



Obr. 28 Vliv obsahu vodíku na době vakua pro tři průtoky argonu

Z obrázku 28 je jasné patrné, že do predikce vodíku je třeba zahrnout i množství dmýchaného argonu.

Po úspěšném odvodnění je obsah vodíku v oceli tak nízký, že při kontaktu oceli s vnějším prostředím, respektive při zanesení jakéhokoliv materiálu obsahujícího vodík,

dochází k rehydrogenaci oceli. Autoři práce [4] mimo jiné sledovali vliv vápna, silikokalcia a karbidu vápníku na navýšení obsahu vodíku (obrázek 29).



Obr. 29 Vliv injektovaných materiálů na obsahu vodíku v oceli

Při injektování uvedených materiálu v poměru od 1,6 do 3,2 kg na tunu oceli zjistili, že všechny přidané materiály způsobily zvýšení obsahu vodíku. Nejhuře se projevilo dávkování vápna, což potvrzuje i závěry Cotchena [27], který prokázal vliv dávkovaného vápna na úroveň vodíku.

1.3 Odstraňování vměstků

Čistota oceli je hodnocena podle obsahu a typu nekovových vměstků. Tato práce je zaměřena na vměstky vznikající v tekutém kovu. Minimalizace nekovových vměstků je jedním z hlavních cílů sekundární metalurgie.

Podle původu rozeznáváme nekovové vměstky endogenní a exogenní. Exogenní vměstky vznikají převážně korozivním a erozivním působením oceli na žáruvzdorný materiál. U zásaditých ocelářských pochodů se velmi často používá vyzdívka z MgO materiálu s uhlíkovým pojivem (dále MgO-C). Při teplotách nad 800°C dochází k degradaci této vyzdívky pánve, která neobsahuje ocel, vlivem vyhoření uhlíku na povrchu žáruvzdorného materiálu podle rovnice (21) [17]:

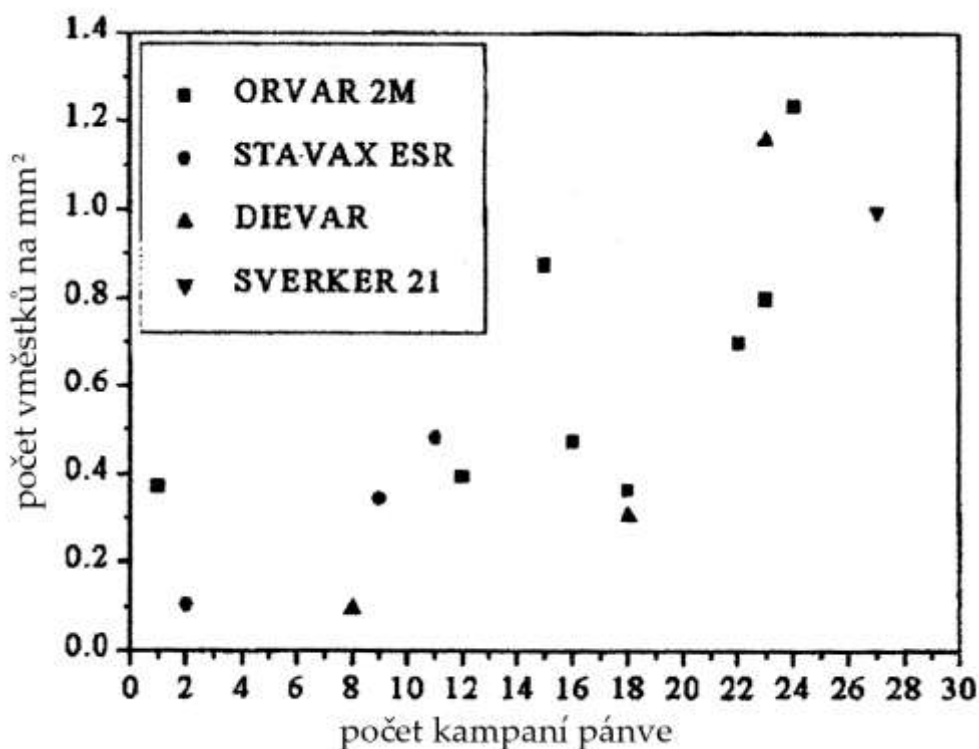


Beskow a kolektiv [41] provedli na ocelárně v Udelholmu výzkum, který měl mimo jiné naznačit mechanismus vzniku MgO vměstků. Do pánve vyzdžené MgO-C materiálem odpíchli čtyři různé druhy oceli vyrobené v elektrické obloukové peci. Ze všech taveb byly odebrány vzorky ihned po odpichu, aby bylo možno zjistit jaké množství vměstků se dostává do oceli z vyzdívky před dezoxidací hliníkem. U těchto vzorků byl stanoven počet vměstků na mm².

Dále byly odebrány vzorky z vyzdívky dvou pánví, z nichž jedna byla použita ve čtvrtém a druhá v osmnáctém cyklu. Vzorky byly odebrány ze tří různých míst a to:

- z oblasti struskové čáry
- 50 cm ode dna
- ze dna pánve

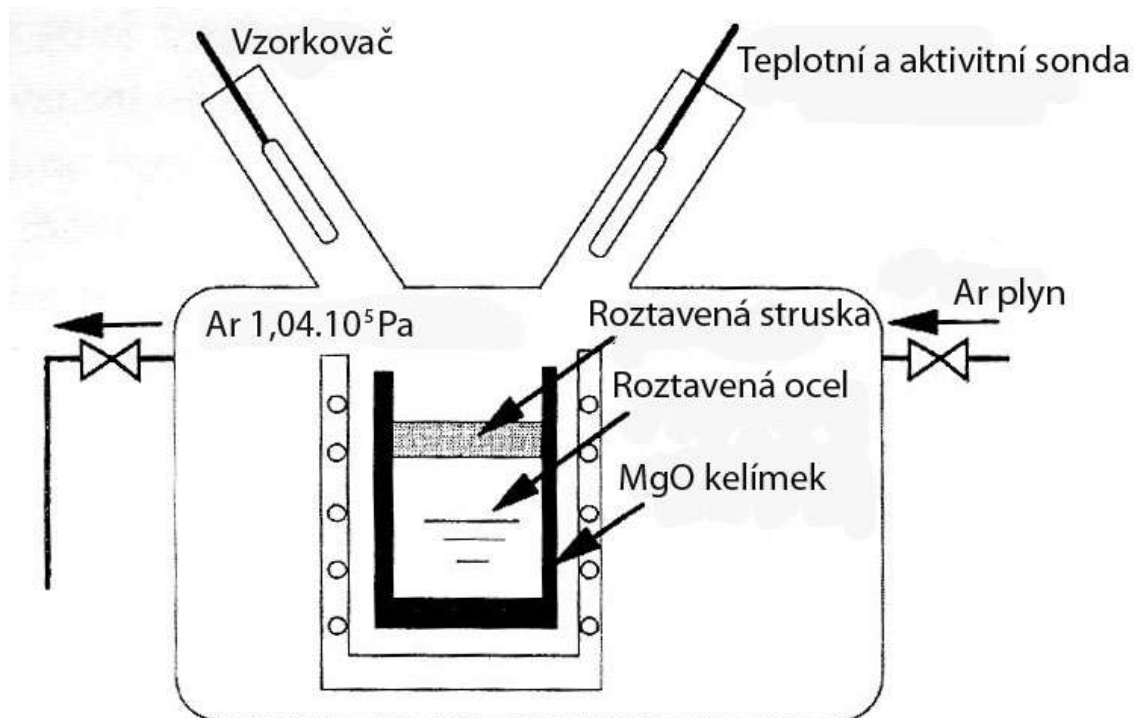
Na obrázku 30 je ukázán vliv stáří pánve na počet vměstků před dezoxidací pro čtyři druhy ocelí.



Obr. 30 Vznik vměstků (počet na mm^2) jako funkce stáří pánve před přidáním hliníku pro čtyři druhy oceli

Ze vzorků odebraných z pánve bylo vidět, že roztavená struska proniká do pórů vyzdívky a reaguje s MgO . Opatření vyzdívky se neustále kumuluje a zvyšuje se množství penetrující strusky do vyzdívky. Autoři se domnívají, že při plnění pánve dochází k vyplavení části této strusky do oceli. To odpovídá i zvýšenému počtu vměstků v oceli před dezoxidací u starších pánví, které obsahují více pórů (obrázek 30).

Okuyamay [36] zkoumal zda může hliník rozpuštěný v oceli, redukovat hořčík ze strusky. Ve 20-ti kg vakuové indukční peci vyzdžené žáruvzdorným materiálem na bázi MgO (obrázek 31) vyrobil čtyři tavby.



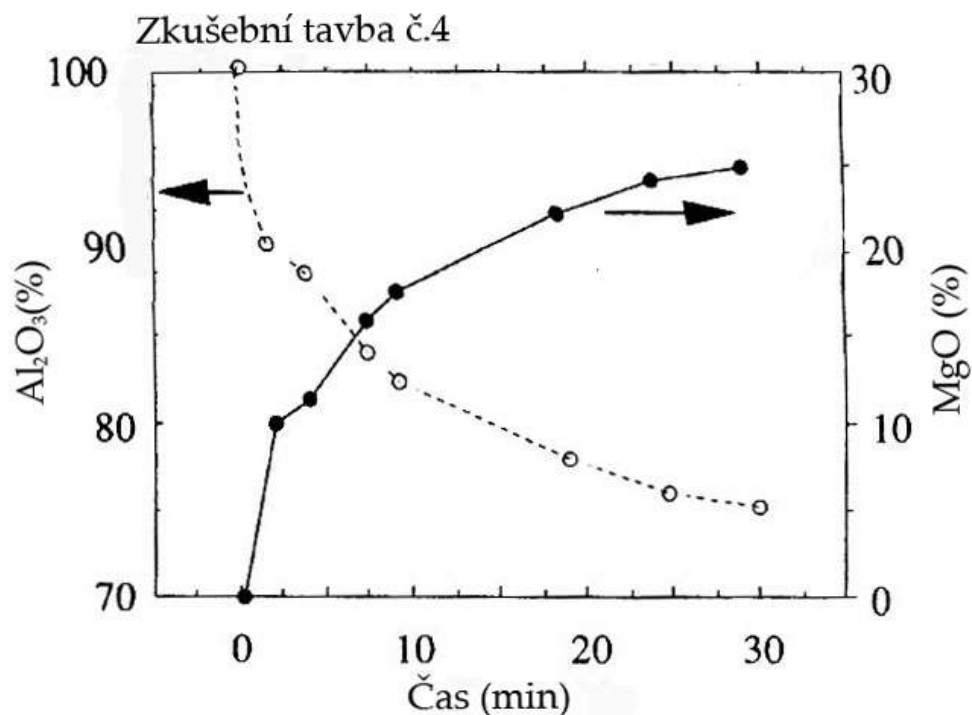
Obr. 31 Schéma 20-ti kg vakuové indukční pece

Vždy po nalegování a ohřátí tavby na 1650°C byla do kelímku přidána struska různého chemického složení (tabulka 5).

Tabulka 5 Složení strusek použitých při pokusu

Číslo tavby	CaO, hm. %	SiO ₂ , hm. %	Al ₂ O ₃ , hm. %	MgO, hm. %	CaO/SiO ₂ , -	CaO/Al ₂ O ₃ , -
Č.1	40	10	40	10	4,0	1,0
Č.2	35	20	35	10	1,8	1,0
Č.3	57	5	25	10	11,4	2,0
Č.4	45	25	20	10	1,8	2,3

Po vnesení strusky a přidání hliníku do pánve byly z oceli odebírány vzorky v intervalech vyznačených na obrázku 32. U odebraných vzorků bylo stanoveno chemické složení vměstků.

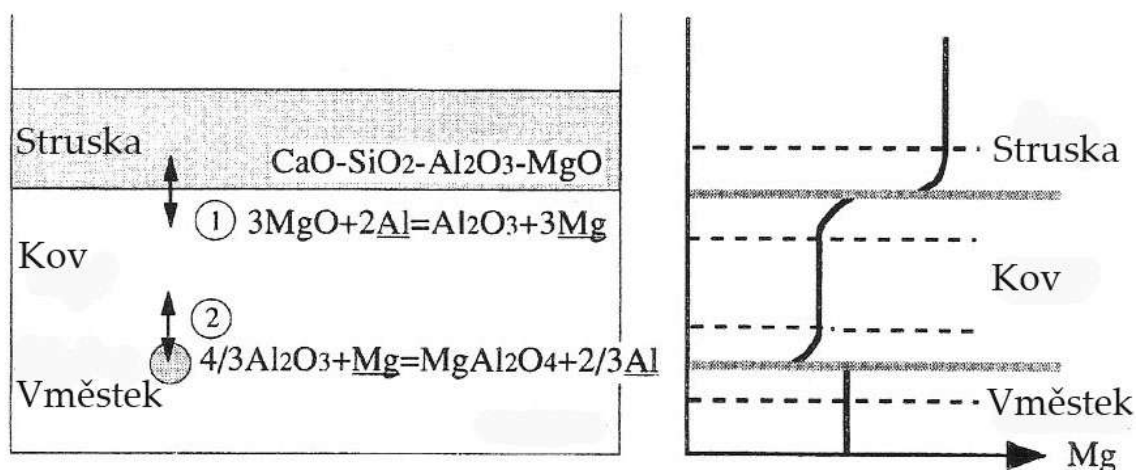


Obr. 32 Změna obsahu Al_2O_3 a MgO ve vměstcích během zkušební tavby č.4

Z obrázku je patrné, že obsah MgO ve vměstcích postupně roste. Na základě pozorování vměstků v jednotlivých údobích stanovili autoři mechanismus tvorby spinelu. Uvádějí, že hliník v oceli redukuje MgO ze strusky podle reakce:

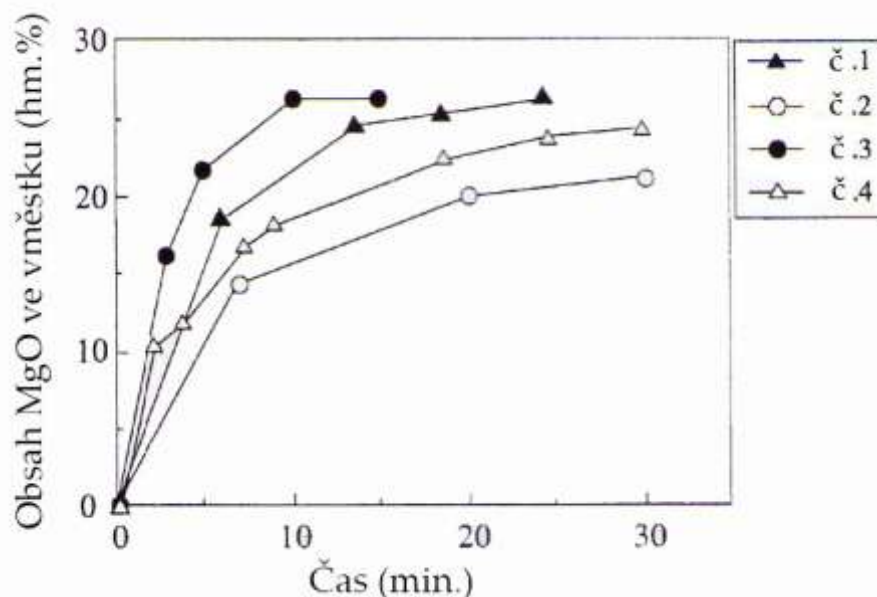


a hořčík následně reaguje s vměstkem Al_2O_3 v kovu (obrázek 33).



Obr. 33 Schématický obrázek popisující reakci a mezi struskou, tavbou a vměstkem a znázorňující obsah hořčíku (Mg) ve strusce, kovu a vměstku

Aby si autoři potvrdili tuto hypotézu provedli ještě pátou tavbu bez strusky a uvádějí, že k tvorbě spinelu nedošlo. Autoři dále uvádějí vliv složení strusky na tvorbu spinelu (obrázek 34).



Obr. 34 Změna obsahu MgO ve vměstku s časem po přidání hliníku (při teplotě 1650°C)

Z obrázku 34 a tabulky 5 je patrné, že obsah MgO ve vměstku je ovlivněn bazicitou strusky a to tak, že s rostoucím poměrem CaO ku SiO_2 roste obsah MgO ve vměstku.

Podíváme-li se na reakci (22) z hlediska termodynamiky, zjistíme zda může reakce probíhat v oblasti ocelářských teplot. Rovnovážnou konstantu reakce (22) vypočteme ze známých rovnovážných konstant reakcí (23) a (1):

$$(\text{MgO}) = |\text{Mg}| + |\text{O}| ; \log K_{23} = -4700 / T - 4,28 \quad (23)$$

a to tak, že k trojnásobku rovnice (23) přičteme (1):

$$\log K_{22} = 3 \log K_{23} + \log K_1 \quad (24)$$

pak $\log K_{22} = 31200/T - 24,46$. Dosadíme-li K_{22} do rovnice pro výpočet volné entalpie a tu pak položíme rovnu nule můžeme vypočítat rovnovážnou teplotu reakce (22) podle:

$$T_{22} = \frac{31200}{24,46} = 1276 \text{ K} \quad (25)$$

Rovnovážná teplota reakce (22) je tedy cca 1003°C a nad touto teplotou probíhá reakce směrem doleva ve prospěch vzniku MgO. Rovnovážné konstanty reakcí jsou uvedeny pro jednotkové aktivity oxidů. Při vyšším obsahu MgO ve strusce klesá aktivita ostatních oxidů na úkor aktivity MgO, která roste směrem k jedné. Proto se i autoři práce [2] domnívají, že při vyšším obsahu MgO ve strusce může dojít k redukci hořčíku. Ve své práci se dále zabývají porovnáním obsahu MgO ve vměstku a ve strusce. Kang a kolektiv popisují redukci rovnici (26).

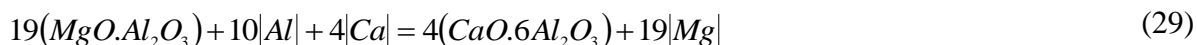
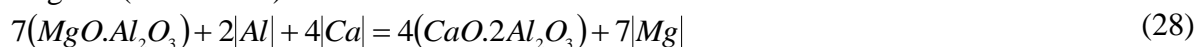
$$3(\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)_s + 2|\text{Al}| = 4(\text{Al}_2\text{O}_3) + 3|\text{Mg}| ; \log K_{26} = 46660 / T - 35,22 \quad (26)$$

Podobným způsobem jako v předchozím případě lze stanovit rovnovážnou konstantu této reakce. Je však třeba ještě znát rovnovážnou konstantu reakce (27):

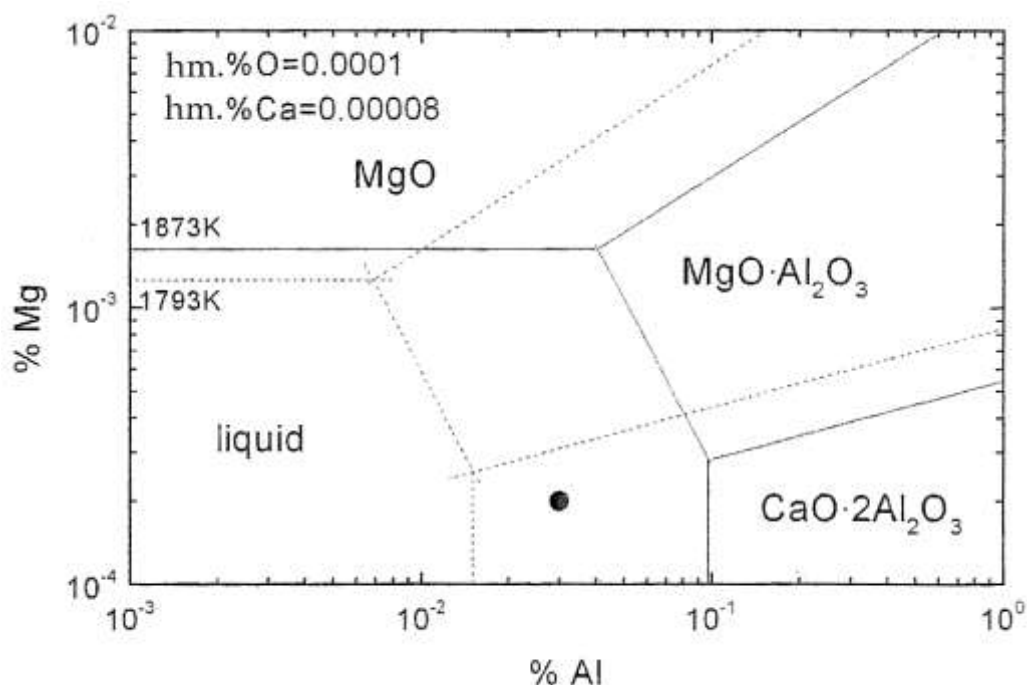
$$(\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)_s = (\text{MgO}) + (\text{Al}_2\text{O}_3) ; \log K_{27} = -1080 / T - 0,604 \quad (27)$$

Pro jednotkové aktivity oxidů můžeme opět vypočítat rovnovážnou teplotu $t_{26}=1052^\circ\text{C}$. Jak je vidět i tato reakce není v oblasti ocelářských teplot z termodynamického hlediska moc pravděpodobná.

Rovněž autoři práce [40] připouštějí, že při vyšším obsahu MgO ve strusce může dojít k redukci hořčíku. Nicméně se ve své práci zaměřili na podmínky ztekucení spinelu Al_2O_3 -MgO vápníkem. Z následujících pěti rovnic a rovnic (1), (23), (26) byl sestaven fázový diagram (obrázek 35).



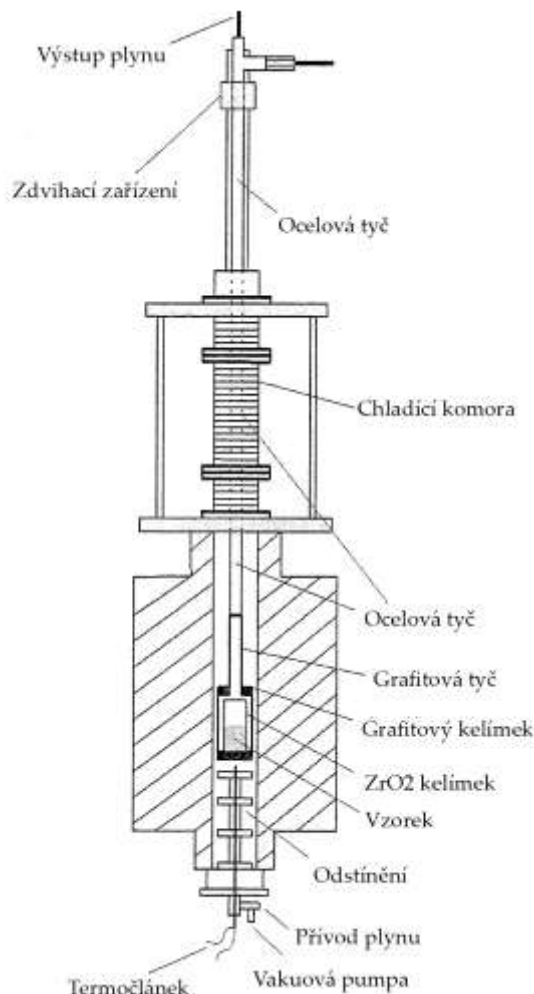
Podle tohoto fázového diagramu mohou být v rovnováze s tekutou fází oxidy Al_2O_3 , $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ a MgO v závislosti na chemickém potenciálu složek. Aktivity jednotlivých oxidů ve strusce byly převzaty z atlasu strusek.



Obr. 35 Fázový diagram v systému Fe-Al-Mg-Ca při teplotách 1600 a 1520°C (1873 a 1793K)

Na osách X a Y jsou aktivity hliníku a hořčíku. Plná čára znázorňuje rovnováhu při 1600°C (1873K) a přerušovaná při 1520°C (1793K). Je třeba uvést, že Al_2O_3 a $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ jsou při uvažovaných podmínkách nestabilní. Proto nejsou tyto dvě fáze znázorněny. V případě dezoxidace hliníkem je obsah Al v oceli kolem 0,03 hm. %. Rozpuštěný hořčík v oceli je velice obtížné určit. Rozpustnost hořčíku v oceli je pod 2 ppm a je proto možné očekávat, že rozpuštěný hořčík je méně než 2 ppm. Pro pohodlnost byl obsah Mg zvolen na 2 ppm. Aktivity Al a Mg jsou vypočteny z jejich koncentrací v hmotnostních procentech. Bod odpovídající složení tekuté oceli je označen jako tečka v obrázku 35. Je vidět, že spinel i $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ jsou nestabilní jak při nízkých koncentracích hliníku, tak při teplotě 1600°C (1873K). Na druhou stranu $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ je stabilní při teplotě 1520°C (1793K). Obsah Mg v tekutém kovu by mohl být menší než je hodnota v obrázku 35, ale to by nemělo mít vliv na výsledky.

Když přijde spinel do kontaktu s tekutou ocelí, měl by nastat termodynamicky nerovnovážný stav. Aby si autoři ověřili tuto skutečnost, provedli pokus. K tomuto účelu sestavili aparaturu, která je schématicky znázorněna na obrázku 36.



Obr. 36 Schéma aparatury

Zařízení je vlastně grafitová odporová pec. Teplota v peci byla měřena termočlánkem Pt/Rh/Pt, který byl umístěn na dně grafitového držáku. Aby bylo dosaženo velmi rychlého ochlazení vzorku, byla nad pecí nainstalována chladicí komora s vodním chlazením. Vzorek byl vložen do zirkonového kelímku. S cílem získat nízký kyslíkový potenciál v komoře byl do prostoru foukán argon.

Nejprve byla připravena homogenní směs dvou oxidů $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Ze směsi byly vyrobeny pelety o rozměrech 11×5 mm. Ty byly spékány po dobu 5-ti dní při teplotě 1600°C . Jako zdroj vápníku byl použit karbid vápníku.

Kelímek byl naplněn ocelí o váze 125g a nahoru byly nasypány pelety spinelu. Přes vyvrtaný otvor bylo do kelímku nafoukáno 0,8g CaC_2 , který měl sloužit jako zdroj vápníku. Kelímek byl uzavřen a pevně zataven svorkami. Poté byla pec vytopena na předepsanou teplotu rychlostí 7°C za minutu a vzorek byl ponechán na požadované teplotě předepsanou dobu.

Bylo provedeno 13 pokusů s různě nastavenými podmínkami, které jsou uvedeny v tabulce 6. Po ukončení každého pokusu byly vzorky analyzovány pod mikroskopem a na rozhraní mezi spinelem a ocelí byly vyhledány nekovové fáze. U vzorků, které nebyly rychle ochlazeny (pokusy č.1-4) nebyla nalezena fáze $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, ale pouze spinel. Autoři si

to vysvětlují tím, že chlazení hraje klíčovou roli v zachování fáze na rozhraní spinel-ocel. Dle předpokladů nebyla fáze $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ nalezena ani u vzorků do kterých nebyl přidáván vápník (pokusy č. 7 a 13). Ve čtyřech případech byla ve vzorku nalezena pouze fáze $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (pokusy č. 8, 9, 11, 12). Všimneme-li si, že u těchto pokusů byly vzorky udržovány na nižší teplotě než 1600°C zjistíme, že vznik fáze $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ je v souladu s fázovým diagramem na obrázku 35. Jestliže se vytvoří pouze $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ jako v případech 8, 9, 11 a 12 je přenos vápníku do reakce velmi pomalý z hlediska difúzivity. Pomalý přenos hmoty vede k velmi pomalému růstu produktů.

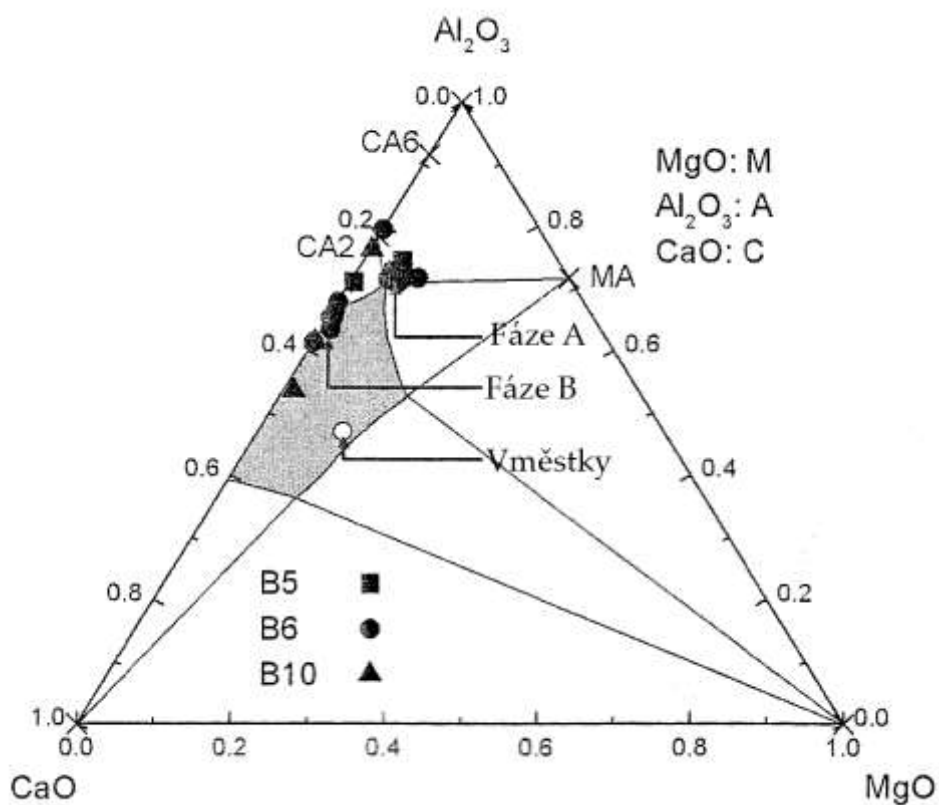
Tabulka 6 Podmínky experimentu

Číslo pokusu	Teplota, $^\circ\text{C}$	Čas, hod.	Systém	Ochlazení	Přidání Ca	Fáze nalezena na povrchu
1	1600	2,0	Spinel/Fe(l)	Ne	Ano	Spinel s trochou Ca
2	1600	0,5	Spinel/Fe(l)	Ne	Ano	Spinel s trochou Ca
3	1540	2,0	Spinel/Fe(l)	Ne	Ano	Spinel s trochou Ca
4	1600	12	Spinel/Fe(l)	Ne	Ano	Spinel s trochou Ca
5	1600	1,5	Spinel/Fe(l)	Ano	Ano	Tekutá fáze, $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$
6	1600	1,5	Spinel/Fe(l)	Ano	Ano	Tekutá fáze, $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$
7	1600	1,5	Spinel/Fe(l)	Ano		Spinel s trochou Ca
8	1520	1,5	Spinel/Fe(l)	Ano	Ano	$\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$
9	1570	1,5	Spinel/Fe(l)	Ano	Ano	$\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$
10	1600	1,5	Spinel/Fe(l)	Ano	Ano	Tekutá fáze, $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$
11	1520	1,5	Spinel/Fe(l)	Ano	Ano	$\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$
12	1570	1,5	Spinel/Fe(l)	Ano	Ano	$\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$
13	1600	1,5	Spinel/Fe(l)	Ano		Spinel s trochou Ca

Ve třech případech (pokusy č. 5, 6 a 10) byla ve vzorcích nalezena tekutá fáze $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ a tuhá fáze $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$. V tekuté fázi bylo kromě CaO a Al_2O_3 nalezeno i MgO. Koncentrace MgO v tekutém oxidickém roztoku byla od 0 do 8,49 hm.%. Chemické složení tekutých a $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ fází je uvedeno v tabulce 7 a na obrázku 37.

Tabulka 7 Výsledky chemického složení tekutých a $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ fází

	Al_2O_3	MgO	CaO	Vzorek
	hm. %	hm. %	hm. %	
Tekutá fáze A	74,47	5,07	20,46	5
	71,69	8,49	19,81	6
	73,99	5,31	20,70	6
	70,85	6,18	22,97	6
	71,53	4,63	23,84	6
	72,96	4,57	22,46	6
	71,76	6,70	21,54	6
	72,52	5,57	21,91	10
Tekutá fáze B	63,48	1,21	35,31	6
	67,85	0,00	32,15	6
	65,35	0,67	33,98	6
	66,32	0,38	33,29	6
	65,28	0,30	34,42	6
	61,38	0,02	38,60	6
	61,48	0,18	38,34	10
	53,60	1,37	45,03	10
	71,10	0,46	28,44	5
$\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$	79,52	0,00	20,48	6
	76,26	0,17	23,57	10
	79,77	0,00	20,23	5

**Obr. 37** Složení fází nalezených ve vzorcích 5, 6 a 10 zobrazených v třífázovém diagramu $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$

U vzorků, kde byla nalezena tekutá oblast $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, bylo stanoveno množství rozpuštěného vápníku v oceli. Obsah vápníku se pohyboval od 0,7 do 0,8 ppm. Mělo by být zdůrazněno, že stanovení vápníku na tak nízké koncentraci, je spojeno se značnými nejistotami. Proto by měly být výsledky brány s nadhledem. Přesto výsledky z analyzovaných vzorků ukazují na možnost ztekucení spinelu vápníkem rozpuštěným v oceli.

Ze získaných výsledků měli autoři odpovědět na otázku, jak je možné, že v praxi na ocelárně v Udenholmu dochází k tvorbě kalcium aluminátů, aniž by byl do oceli dávkován vápník. Protože analýzou vzorků z pokusů 7 a 13 bylo dokázáno, že bez vápníku nemůže dojít k vzniku kalcium aluminátů, zaměřili se autoři na to, zda může být zdrojem vápníku pánvová struska.

Na ocelárně v Udenholmu se v oceli většinou nachází komplexní kalcium aluminátové vměstky $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ s malým množstvím MgO a SiO_2 . Složení pánvové strusky a vměstku je velmi odlišné. Například obsah SiO_2 ve vměstku je obvykle méně než 5 %, což je mnohem méně než je obsah SiO_2 v pánvových struskách. Je tedy málo pravděpodobné, že tekuté vměstky na bázi $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ jsou tvořeny vstupem strusky do oceli.

Proto se autoři zabývali tím, zda se může v oceli rozpustit tolik vápníku, aby byl schopen modifikovat spinelové vměstky. Požadovaný obsah vápníku pro vytvoření tekuté fáze je vypočítán z dat uvedených v atlasu strusek a z reakce (32). Z atlasu strusek byla stanovena rovněž aktivita CaO v běžně používaných pánvových struskách. Dále byl vypočítán obsah vápníku, který se může dostat ze strusky do oceli při teplotě 1600°C . Vypočtený obsah vápníku kolem 0,2 ppm nestačí pro vznik kalcium aluminátových vměstků, které byly nalezeny ve vzorcích oceli na zmíněné ocelárně. Mnohem větší množství vápníku ze strusky by se mohlo rozpustit při vyšší teplotě. Proto se autoři domnívají, že se vápník rozpouští při ohřevu na pánvové peci přímo v elektrickém oblouku.

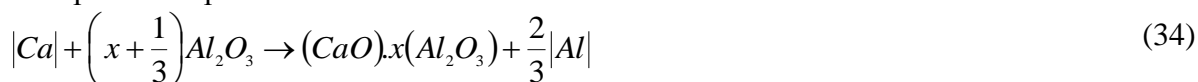
Další tuhé vměstky vznikají srážecí dezoxidací. Tyto vměstky nazýváme vměstky endogenní. Během ocelářského pochodu se kyslíkem oxiduje uhlík a doprovodné prvky v surovém železe. Zbývající kyslík zůstává po zkujnění rozpuštěný v oceli. Aby při tuhnutí oceli nedošlo k uvolňování bublinek oxidu uhelnatého, musí být zbylý kyslík z oceli odstraněn. Dezoxidace oceli probíhá různě, např. argonováním, mimopecním vakuováním apod. Nejčastějším způsobem je však srážecí dezoxidace [47]. Ta se provádí přísadou prvků (převážně ve formě feroslitin), jejichž oxidy mají větší termodynamickou stabilitu než oxid železnatý. Nejběžnějším dezoxidovadlem je hliník, který po reakci s kyslíkem vytváří Al_2O_3 vměstky. Tyto vměstky jsou při ocelářských teplotách tuhé, narůstají na výlevce a znemožňují průtok oceli. Při tváření škodí svou tvrdostí a tvarem [46]. Práce mnoha autorů např. Butchera, Allena a Henryho prokázali, že kulovité vměstky jsou vhodnější pro tváření než vměstky ostrohranné. Po přidání hliníku do surové oceli proběhne reakce (1), jejíž rovnovážná konstanta je vyjádřena rovnicí (2). Pro čisté a tuhé Al_2O_3 je aktivita rovna jedné. Aktivitní koeficient rozpuštěného kyslíku v oceli je ovlivněn hliníkem podle rovnice:

$$\log f_o = -3,9 \cdot |\% \text{Al}| \quad (33)$$

Při nízkých koncentracích hliníku se aktivitní koeficient f_{Al} předpokládá jedna. Hlavním mechanismem nárůstu dezoxidačních produktů jsou kolize, a to buď způsobené prouděním tekutin nebo vztlakem. Difúzní koalescence nemá významný vliv na růst částic.

Ztekucení vměstku při výrobě oceli způsobuje, že vměstek utuhne v zaobleném tvaru, což vede k lepší tvařitelnosti. Ztekucení vměstku vede rovněž k usnadnění podmínek pro jeho vyplouvání. Proto je tedy cílem dosáhnout takového chemického složení vměstku, které by zaručovalo jeho roztavení v oblasti ocelářských teplot. K modifikaci vměstků se nejčastěji používá silikokalcium. Mnoho autorů se zabývalo tím, jak řídit složení vměstků pomocí

profilů plněných vápníkem [28, 32, 33, 34]. Po přidání silikokalcia do oceli dojde k rozpuštění vápníku a následné reakci:



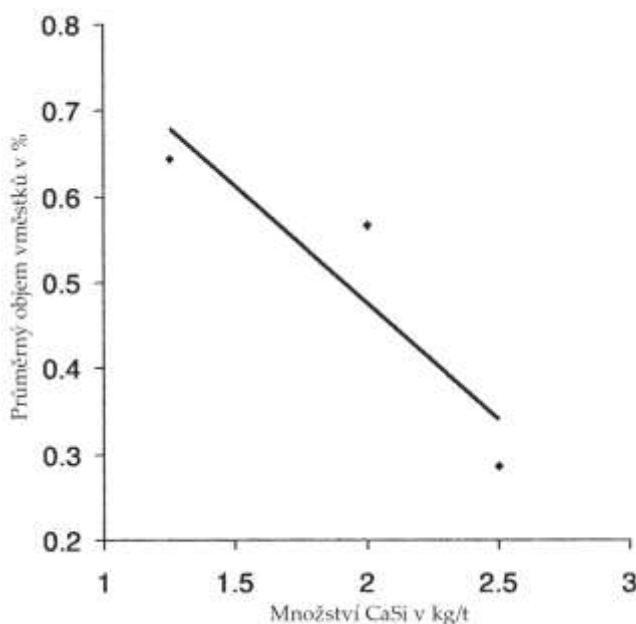
kde x nabývá hodnoty od 0 do 1. Přidáním vápníku dojde k tvorbě kalcium aluminátů uvedených v tabulce 8 a snížení aktivity Al_2O_3 a tím i množství kyslíku v oceli.

Tabulka 8 Teoretické složení a teplota tavení hlinitanu a kalcium aluminátů [34]

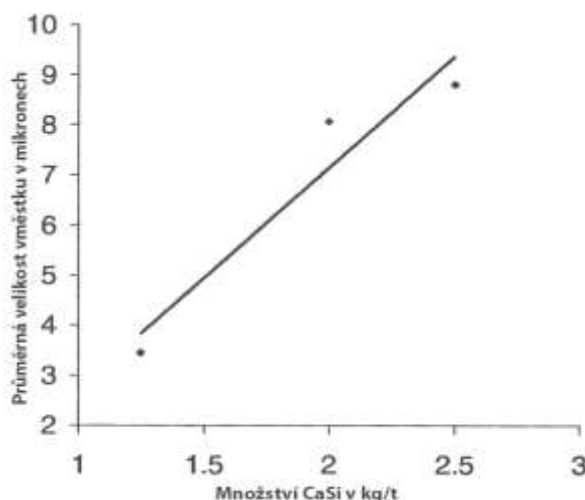
Typ vměstku	Al_2O_3 , hm. %	CaO, hm. %	Teplota tavení, °C
Al_2O_3	100	-	2050
$CaO \cdot 6Al_2O_3$	92	8	1850
$CaO \cdot 2Al_2O_3$	78	22	1750
$CaO \cdot Al_2O_3$	65	35	1605
$12CaO \cdot 7Al_2O_3$	52	48	1455

V případě, že x z rovnice (34) je v rozmezí: 0,58 - 0,71, vměstky $CaO \cdot Al_2O_3$ jsou při teplotě 1550°C tekuté. Sardar [39] uvádí optimální poměr Ca_{tot}/O_{tot} pro modifikaci Al_2O_3 . Ten má být podle Sardara 0,6, což odpovídá $x > 0.5$ v rovnici (34).

Autoři práce [32] zkoumali vliv množství přidaného silikokalcia na velikost a množství vměstků. Ve 100 tunové indukční peci vyráběli nízkouhlíkatou ocel, do které dávkovali různé množství vápníku. Silikokalcium bylo přidáváno do oceli v těchto dávkách: 1,25; 2,0 a 2,5 kg na tunu oceli. Před a po dávkování silikokalcia byl odebrán vzorek oceli. Vzorky byly analyzovány pod optickým mikroskopem. Z analýz vzorků bylo stanoveno množství a velikost vměstků (viz obrázek 38 a 39).



Obr. 38 Vliv množství CaSi na průměrnou plochu vměstků v %



Obr. 39 Vliv množství CaSi na velikost vměstku

Autoři dospěli k závěru, že větší množství dávkovaného silikokalcia vedlo k zvětšení velikosti a k zvýšení stupně modifikace vměstků. Tyto větší a modifikované vměstky jsou vhodnější pro vyplouvání z oceli. To vede k celkovému snížení jejich počtu.

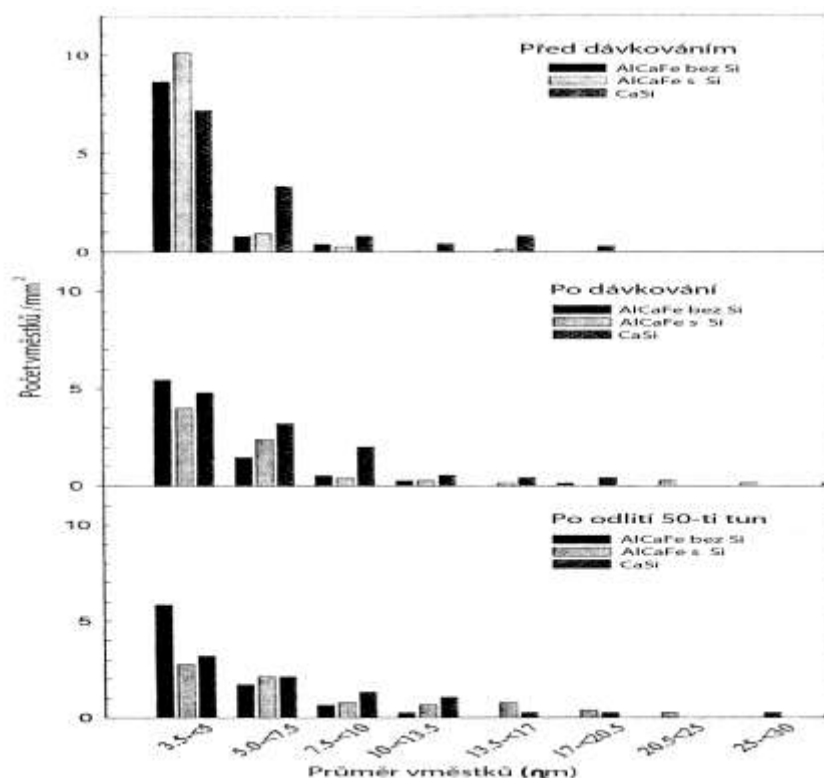
Autoři práce [28] se pak dále zabývali vývojem nekovových vměstků ve vztahu k různým typům plněných profilů s obsahem vápníku, na pánvové peci LF. Hlinitanové vměstky modifikovali pomocí AlCaFe a CaSi. Porovnávali mezi sebou tyto dva plněné profily, respektive jejich vliv na množství a složení vměstků. Dále sledovali vývoj vměstků na pánvové peci LF a následně při odlévání oceli v mezipánvi.

Výzkum probíhal na ocelárně v Sidoru s 200 tunovou elektrickou pecí. Celkem bylo vyrobeno šest taveb s chemickým složením uvedeným v tabulce 9.

Tabulka 9 Chemické složení tekuté oceli sledovaných taveb, hm. %

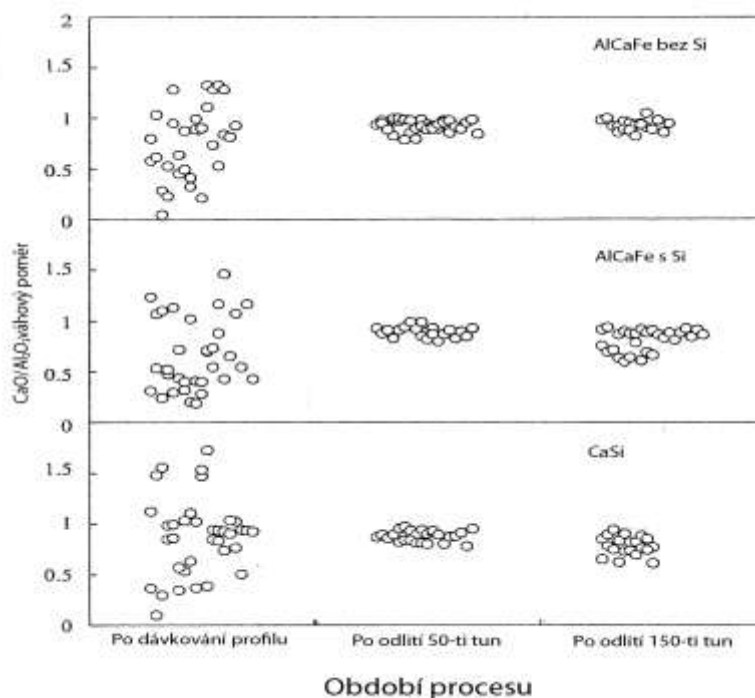
Tavba	Kódování	C hm. %	Si hm. %	Mn hm. %	S hm. %	Al hm. %	Ca hm. %
1	AlCaFe-nízký Si	0,10	0,022	0,46	0,003	0,033	0,0022
2		0,10	0,013	0,49	0,006	0,032	0,0024
3	AlCaFe-vysoký Si	0,10	0,054	0,47	0,001	0,033	0,0020
4		0,10	0,057	0,47	0,001	0,032	0,0022
5	CaSi	0,10	0,050	0,46	0,002	0,032	0,0021
6		0,11	0,056	0,47	0,005	0,038	0,0022

Z každé tavby byly odebrány čtyři vzorky. První vzorek byl odebrán na LF před a druhý po dávkování CaSi (popř. AlCaFe) profilu. Třetí vzorek byl odebrán z mezipánve po odlití 50 tun oceli a čtvrtý po odlití 150 tun oceli. Vzorky byly nejprve analyzovány pod optickým mikroskopem. Velikost a množství vměstků byly stanoveny z obrazové analýzy (obrázek 40). Dále bylo pomocí elektronového mikroskopu stanoveno složení jednotlivých vměstků. Ze známého složení byl stanoven poměr CaO ku Al_2O_3 v jednotlivých vměstcích (obrázek 41).



Obr. 40 Velikost a množství ve třech různých obdobích zpracování

Z obrázku je patrné, že ve všech případech došlo k dramatickému snížení počtu vměstků a typ použitého profilu neměl výrazný vliv na konečný počet vměstků.

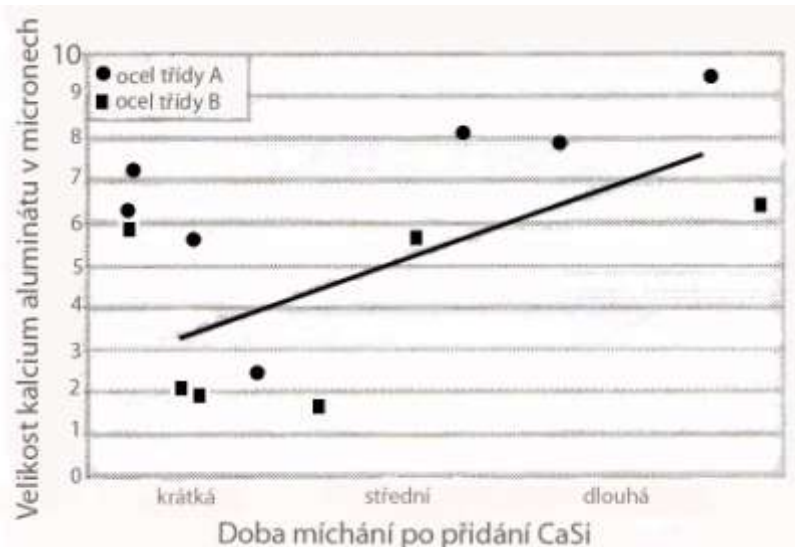


Obr. 41 Váhový poměr CaO ku Al_2O_3 ve vměstcích

Autoři dospěli k názoru, že množství vměstků v průběhu zpracování neustále klesá. To potvrzuje výzkum spousty dalších autorů [29, 31]. Zjištěné rozdíly v chemickém složení vměstků ihned po dávkování profilu si autoři vysvětlují přítomností zón bohatých na vápník.

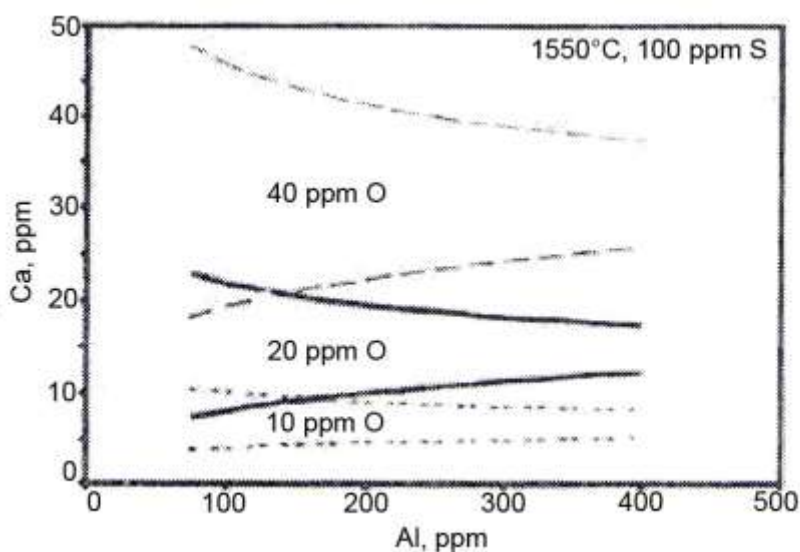
Tyto zóny vznikají v blízkosti rozpouštěného vápníku krátce po jeho přidání do tekuté oceli. V těchto zónách vápník reaguje s vměstkou Al_2O_3 a vytváří kalcium alumináty bohaté na CaO . Mícháním oceli se vměstky bohaté na CaO rozptýlí do celého objemu kovu a ty následně přichází do styku s vměstkou chudšími na CaO a koagulují spolu. Aby bylo dosaženo co nejvýhodnějšího termodynamického stavu, reagují spolu další nově vzniklé vměstky a po čase dojde k minimálnímu rozptýlu poměru C/A ve vměstcích. Tuto skutečnost dokládají analýzou vměstků v jednotlivých údobích zpracování (obrázek 41). Vlivem koagulace dochází k tvorbě větších kalcium aluminátů s nižší teplotou tavení a kulovým tvarem. To má za následek snazší vyplouvání vměstku z oceli a snazší absorpci vměstku struskou.

To potvrzuje i Huemer [34], který zaznamenal po dávkování silikokalcia (CaSi) trvalý pokles vměstků v oceli. Ale zároveň uvádí nárůst jejich velikosti s časem. To dokládá grafem vykazujícím závislost velikosti vměstků na době míchání na obrázku 42.



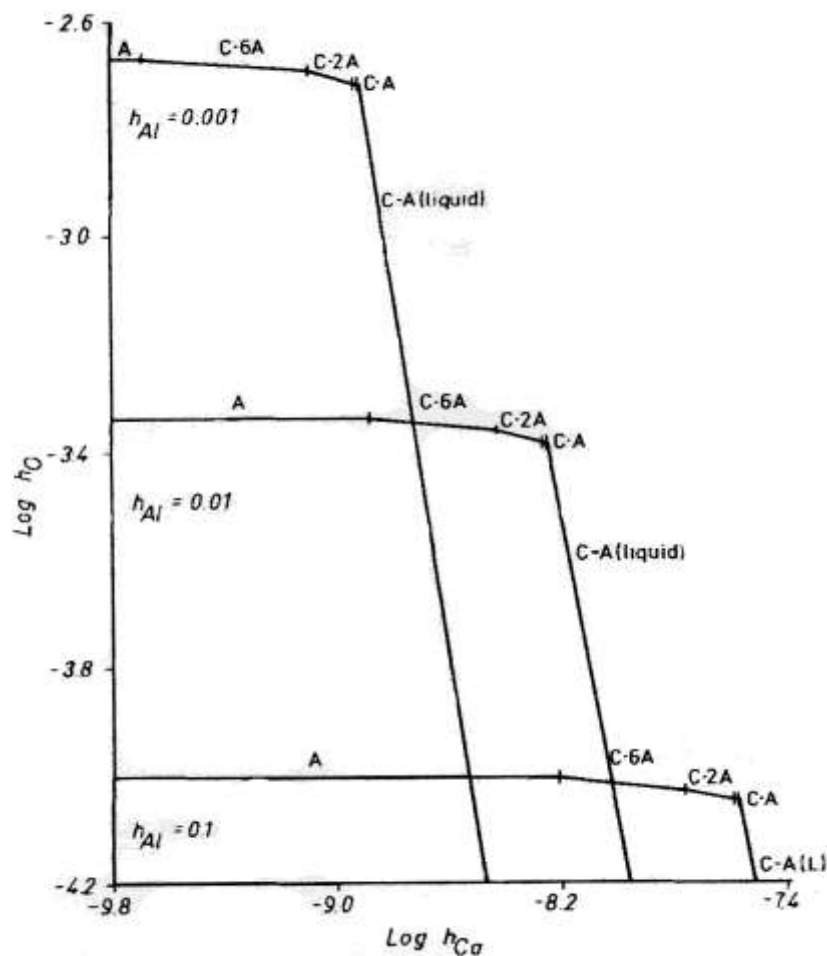
Obr. 42 Velikost kalcium aluminátových vměstků v závislosti na době míchání po přidání CaSi

Množství použitého silikokalcia se musí volit i ve vztahu k vyráběné jakosti, protože složení vměstků záleží i na obsahu ostatních prvků [35] např. křemíku. Na obrázku 43 je uveden vliv obsahu hliníku, vápníku a kyslíku na vznik tekutého vměstku.



Obr. 43 Oblast tekutých vměstků v závislosti na obsahu Ca , Al a celkového kyslíku

Faulring [37] a kolektiv pak dále stanovili závislost mezi aktivitami vápníku a kyslíku na povrchu aluminátů a kalcium aluminátů pro různé obsahy hliníku.



Obr. 44 Vztah aktivit vápníku a kyslíku na složení kalcium aluminátů pro aktivity hliníku 0,001; 0,01; 0,1 při teplotě 1570°C

Podobným problémem se zabývali i autoři v pracích [33, 34]. Vytvořili program pro výpočet rovnováhy mezi prvky rozpuštěnými v tekuté oceli a kapalnými nebo tuhými vměstkami. Výsledkem výpočtu je složení a množství zbytkových vměstků, které mohou vzniknout při zpracovací teplotě a při následném ochlazení až do utuhnutí oceli.

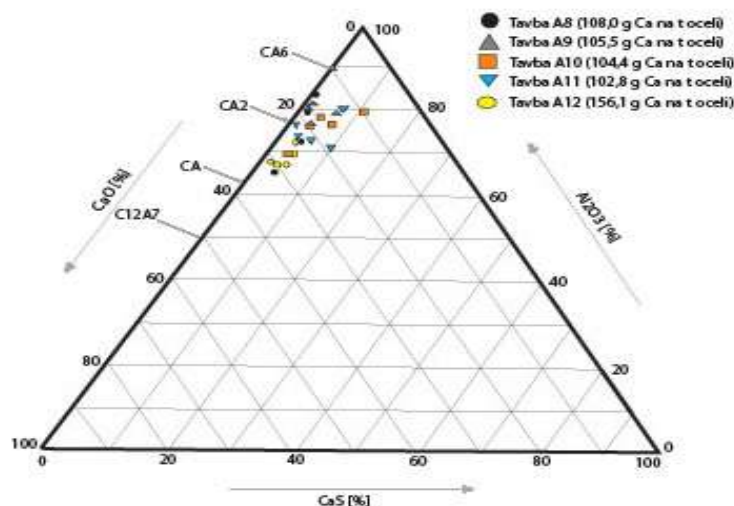
V ocelárně Stahl Donowitz vyráběli čtyři typy ocelí s rozdílným obsahem uhlíku, křemíku a síry. Jejich složení je uvedeno v tabulce 10. Oceli pro tváření za studena potřebují nižší obsah uhlíku a mikrolegující prvky pro snížení meze kluzu. Zvláště křemík by měl být nižší, protože posiluje ferit.

Tabulka 10 Chemické složení zkoumaných ocelí

Prvky	C	Si	Mn	S	Al	Cr	B	Ti
Typ oceli	hm. %	hm. %	hm. %	hm. %	hm. %	hm. %	hm. %	hm. %
A	0,04	0,04	0,37	0,014	0,04	-	-	-
B	0,09	0,04	0,37	0,008	0,04	-	-	-
C	0,21	0,04	0,95	0,009	0,04	0,15	0,004	0,03
D	0,29	0,17	0,85	0,011	0,03	0,15	0,003	0,04

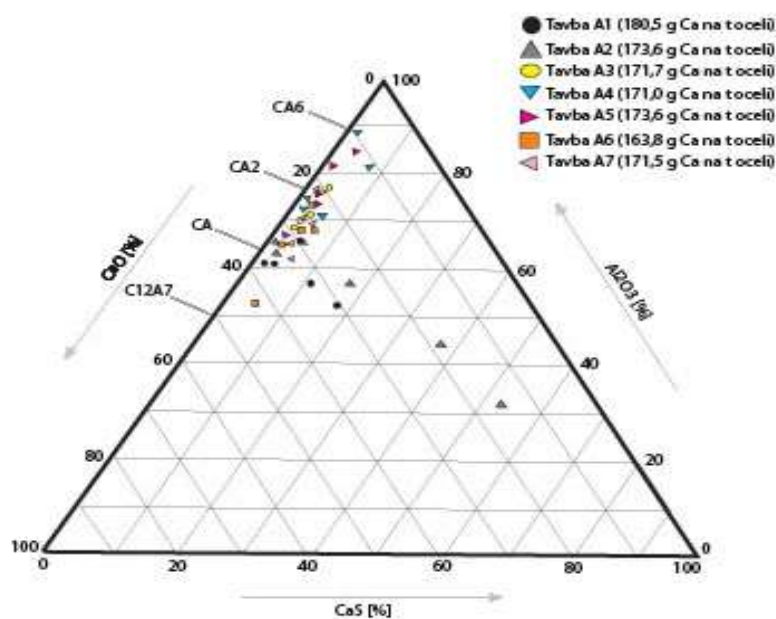
Tavby byly zpracovány v BOF konvertoru a odpíchnuty do pánve. Při odpichu byly do proudu nasypány dezoxidační a struskotvorné přísady. Pánev s ocelí byla převezena na pánvovou pec, kde proběhla úprava teploty a chemického složení oceli. Na konci zpracování bylo do pánve nadávkováno silikokalcium. Při odlévání taveb byl z mezipánve odebrán vzorek oceli a stanovena analýza vměstků. U analyzovaných vzorků byl sledován vliv chemického složení oceli a vliv množství přidaného CaSi na složení vměstku.

Nejprve bylo vyráběno 12 taveb s označením A. Na konci zpracování bylo do 5-ti taveb nadávkováno 105 g a do 7-mi taveb 170 g vápníku na tunu oceli. Při dávce 105 g vápníku na tunu oceli došlo k modifikaci vměstků na typ $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (CA2 v obrázku 45).



Obr. 45 Složení vměstků v oceli typu A modifikovaných 105 g Ca na tunu oceli

Vyšší množství vápníku a to 170 g na tunu oceli se projevilo nárůstem CaO ve vměstcích a složení vměstků se posunulo směrem k $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (CA v obrázku 46).

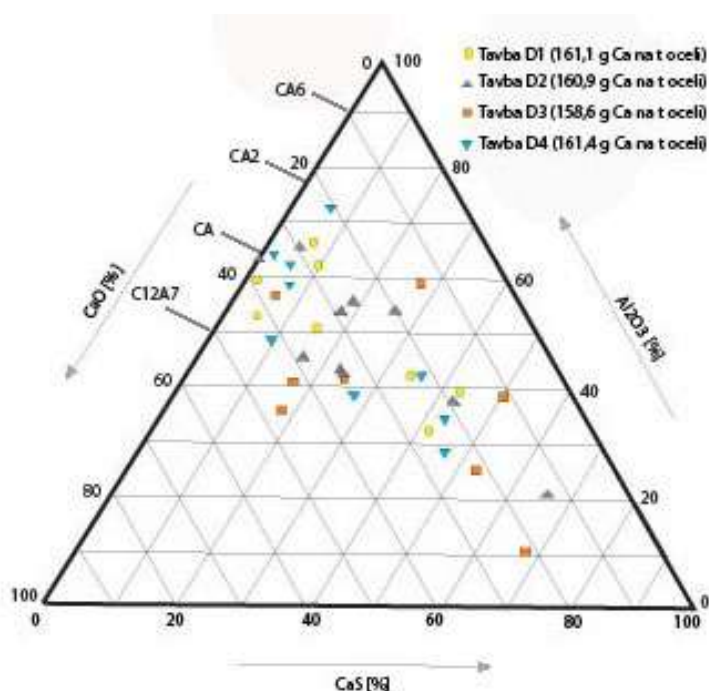


Obr. 46 Složení vměstků v oceli typu A modifikovaných 170 g Ca na tunu oceli

V obou případech tedy vznikly převážně vměstky typu $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (CA) a $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (CA2). Při vyšší dávce vápníku (obrázek 46) byl patrný nárůst vměstku $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (CA) s nižší teplotou tavení. Zatímco při nižší dávce vápníku (obrázek 45) bylo nalezeno nejvíce vměstků typu $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (CA2).

Autoři dále uvádějí, že při výrobě ocelí typu C a D došlo i k modifikaci vměstků na $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C_{12}A_7), a to jak při dávkování 105 g, tak 160 g vápníku na tunu oceli. To si autoři článku vysvětlují tím, že oceli typu A obsahují více kyslíku. Vyšší obsah kyslíku znamená, že vznikne více částic Al_2O_3 a je tedy zapotřebí více vápníku pro modifikaci.

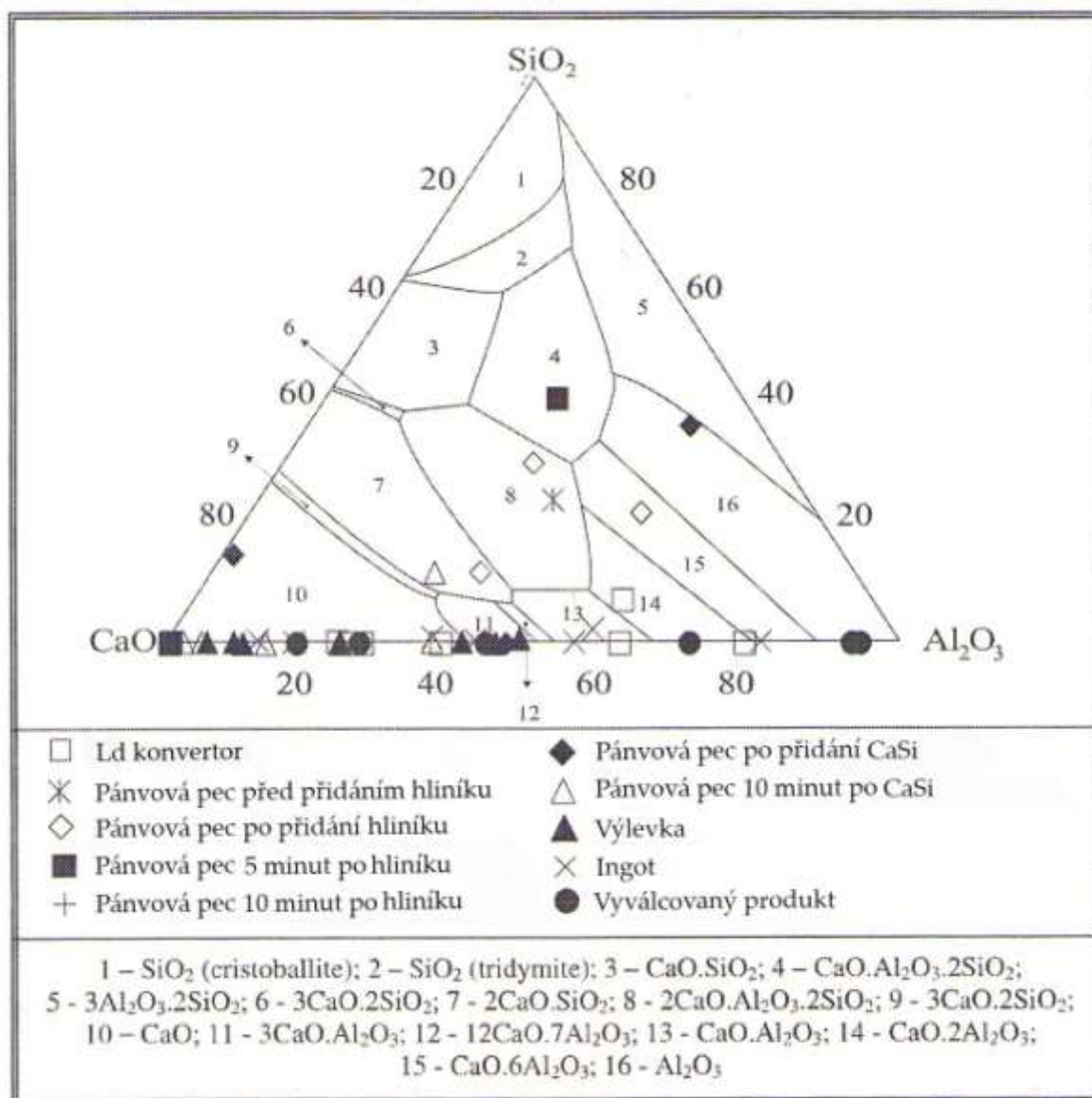
Při výrobě ocelí typu D (s obsahem síry 110 ppm) bylo použito 160 gramů vápníku na tunu oceli a jak je vidět, na některých vměstcích došlo k precipitaci fáze CaS (obrázek 47).



Obr. 47 Složení vměstků v oceli typu D modifikovaných 160 g Ca na tunu oceli

Modifikace vměstků je tedy ovlivněna i obsahem síry v oceli a to tak, že při vyšším obsahu síry a vápníku dochází k precipitaci CaS okolo oxidického jádra.

Herera dále dospěl k názoru, že s klesající teplotou dochází ke snižování poměru CaO ku Al_2O_3 . To si vysvětluje tím, že se s klesající teplotou snižuje rozpustnost síry v železe a vápník se váže na síru. To potvrzuje i práce Fernandese a kolektivu [38], kteří analyzovali vzorky nízkouhlíkaté uklidněné oceli (obrázek 48) v průběhu technologického toku: LD konvertor – pánvová pec LF – kontiliti až po jeho utuhnutí do bloku a vyválnování drátu.

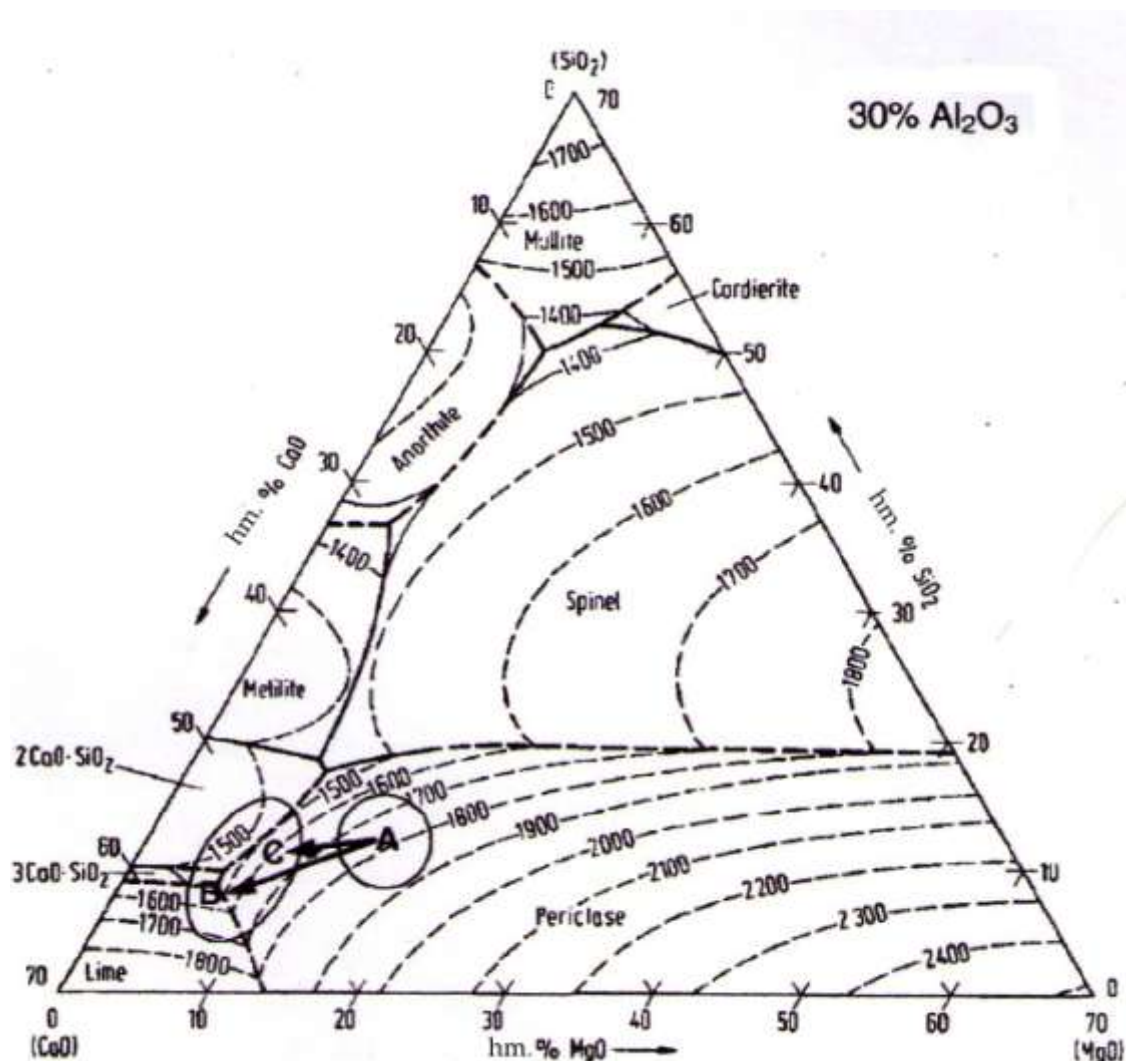


Obr. 48 Ternární diagram $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ s vyznačeným chemickým složením vměstků v různých obdobích zpracování (obsah MgO je do 2,5%)

Na obrázku je patrné, že 10 minut po CaSi byl poměr CaO ku Al_2O_3 ve vměstcích vyšší než 1,2. Kdežto v utužené oceli, v ingotu nebo přímo ve válcovaném produktu, byly nalezeny vměstky s poměrem pod 1.

Ve švédské ocelárně v obci Hagfors se autoři [29] zabývali vývojem vměstků ve vakuu. Při výrobě nástrojové oceli v následujícím výrobním toku EOP - pánvová pec LF - vakuové odplynění VD. Jedním z cílů bylo zjistit jaký vliv má složení strusky na složení vměstků v oceli.

Byly vyrobeny tři tavby (A, B, C) stejné jakosti s rozdílným chemickým složením strusky. Složení strusky je znázorněno v třífázovém diagramu $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ na obrázku 49. Přesné chemické složení strusky je v tabulce 11.



Obr. 49 Fázový diagram CaO-30% Al₂O₃-MgO-SiO₂ ukazující složení strusky tří taveb

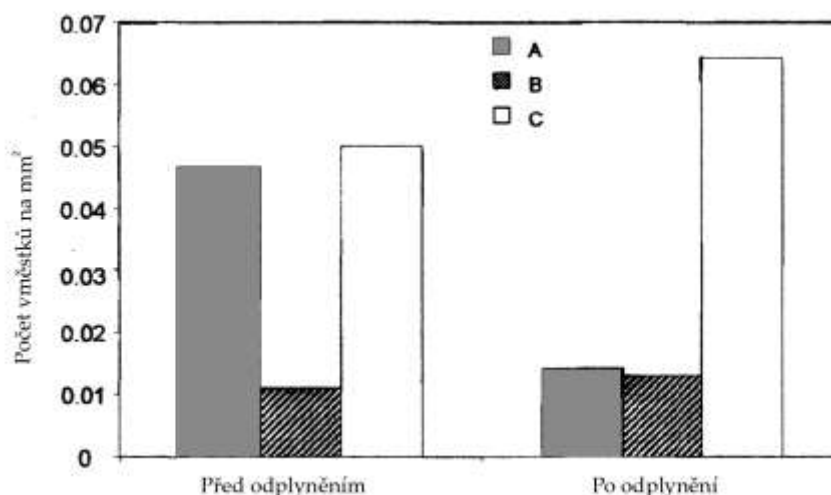
Tabulka 11 Chemické složení strusky sledovaných taveb, hm. %

Tavba	Kód	CaO, hm. %	MgO, hm. %	Al ₂ O ₃ , hm. %	SiO ₂ , hm. %	S, hm. %
1	A1	43,86	14,62	29,56	11,12	0,38
2	A2	41,83	15,17	30,98	11,7	0,60
3	B1	58,19	8,72	24,58	8,3	0,35
4	B2	55,36	7,53	30,12	6,89	0,90
5	C1	54,25	9,86	23,54	11,98	0,14
6	C2	49,38	11,36	28,10	10,95	0,36

Vzorky oceli a strusky byly odebrány před a po odplynění. Ze tří taveb bylo tedy odebráno celkem šest vzorků oceli a šest vzorků strusky. Vzorky oceli byly analyzovány optickým a následně elektronovým mikroskopem.

U každého vzorku byl stanoven celkový počet vměstků a počet větších vměstků než 11,2 μm na mm².

Autoři dospěli k podobnému závěru jako Herera, že celkový počet vměstků při vakuování obecně klesá. Na rozdíl od Herery však zjistili, že u taveb B a C došlo k zvýšení počtu vměstků větších než 11,2 μm. To je v souladu s pracemi [28 a 34], kde je uvedeno, že dochází k postupnému nárůstu vměstků větší velikosti.



Obr. 50 Počet vměstků větších než 11,2 mikronů na mm² před a po odplynění

Jak je vidět z obrázku 50, před vakuovací operací byl u tavby C počet vměstků v porovnání s tavbou B podstatně vyšší. Přesto došlo v obou případech k zvýšení počtu větších vměstků.

Autoři se domnívají, že nižší teplota likvidu strusek taveb B a C, v porovnání s tavbou A (viz. Obrázek 49), je během odplynění snáze polapitelná ocelí a způsobuje nárůst větších vměstků.

Další fází výzkumu byla analýza nalezených vměstků (viz. tabulka 12). Nalezené vměstky jsou označeny písmeny A,B,C podle původu tavby a číslem podle období odběru (kde 1 znamená před a 2 po odplynění). Číslo v závorkách pak od sebe odlišují typy vměstků v jednom vzorku. Výsledky ukázaly, že:

- před vakuováním bylo v oceli nalezeno několik typů vměstků. Jednalo se především o jednofázové $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MgO}$ spinely, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$ a o jedno či dvoufázové $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO}$ vměstky.
- po vakuování byl v oceli přítomen pouze jeden hlavní typ vměstku pro každou tavbu.
- složení vměstků po vakuování je ovlivněno složením strusky, respektive s množstvím obsahu jednotlivých oxidů ve strusce, roste množství těchto oxidů ve vměstku.

Pro názornost je na obrázku 51 uveden vliv obsahu CaO ve strusce na růst CaO ve vměstku. Vliv zvýšení CaO ve vměstcích s vyšším obsahem CaO ve strusce, potvrzuje také Almcrantz a kolektiv [30].

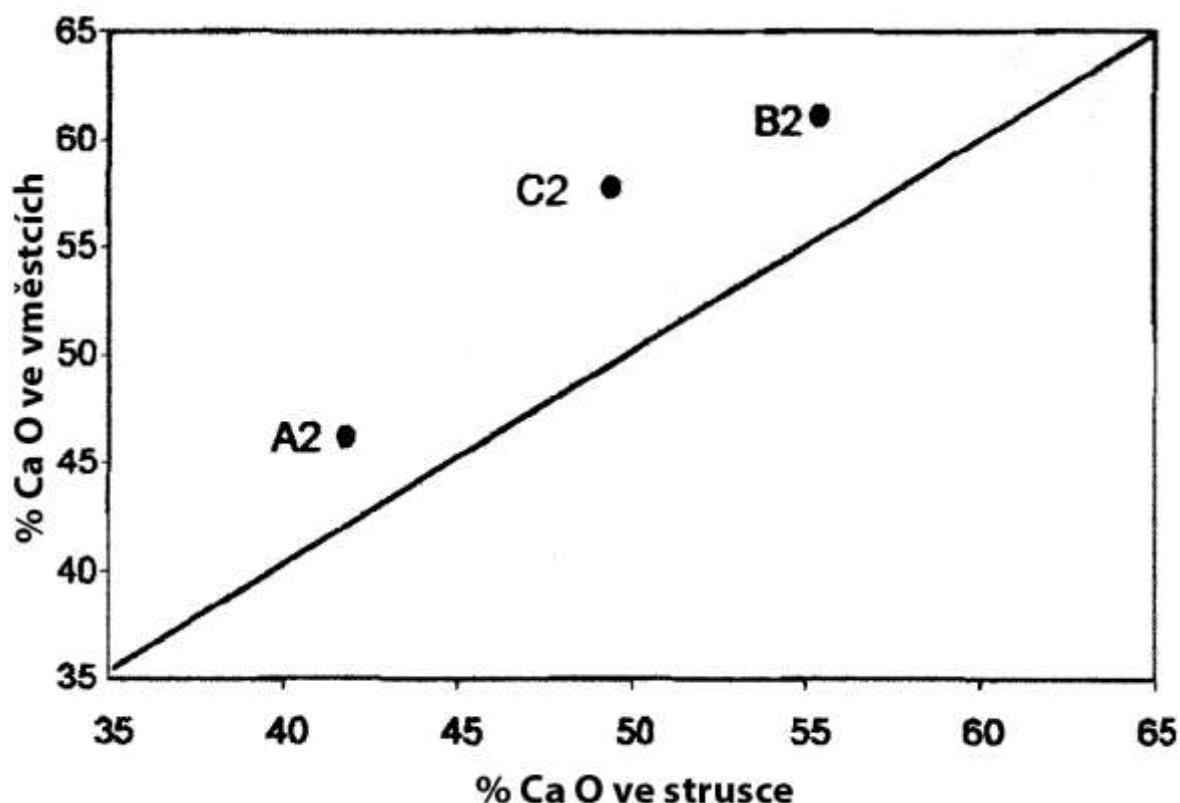
Tabulka 12 Složení vměstků v hm. %

Označení vměstku	Al ₂ O ₃ hm. %	SiO ₂ hm. %	MnO hm. %	CaO hm. %	MgO hm. %	Cr ₂ O ₃ hm. %	Fáze	Počet analyzovaných vměstků
A1(1)	76,6	-	-	-	23,4	-	A	4
A1(2)	77,9	-	-	7,3	14,8	-	B	4
A1(3)	61,5	2,3	-	36,2	-	-	C	4
A2	44,4	5,6	-	46,2	3,8	-	D	7
B1(1)	78,2	-	-	-	21,8	-	A	3
B1(2)	39,7	8,6	-	51,7	-	-	E	4
B2	33,3	5,6	-	61,1	-	-	F	4
C1(1)	75,0	-	-	-	25,0	-	A	3
C1(2)	33,3/ 25,5	33,8/ 38,9	-/22,8	3,9/-	-	-/12,8	G/H	3
C1(3)	62,8/ 25,5	-/38,9	-/22,8	30,7/-	6,5/-	-/12,8	I/H	3
C1(4)	49,2	19,9	14,3	-	-	16,6	J	2
C2	30,4	11,8	-	57,8	-	-	K	7

V tabulce 13 je uvedeno chemické složení všech nalezených fází ve vměstcích tří vyráběných taveb. Fáze vměstků jsou označeny velkými písmeny řecké abecedy od A do K a v tabulce 12 (předposlední sloupec) jsou fáze přiřazeny ke konkrétním vměstkům.

Tabulka 13 Fáze vměstků

Fáze	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MnO	CaO	MgO	Cr ₂ O ₃
A	75-78	-	-	-	22-25	-
B	78	-	-	7	15	-
C	62	2	-	36	-	-
D	45	6	-	46	4	-
E	40	8	-	52	-	-
F	33	6	-	61	-	-
G	33	34	-	33	-	-
H	25	39	23	-	-	13
I	63	-	-	31	6	-
J	49	20	14	-	-	17
K	30	12	-	58	-	-



Obr. 51 Obsah CaO ve strusce a v oxidických vměstcích po odplynění

Výrazně vyšší homogenitu vměstků po odplynění si autoři vysvětlují zajištěním lepších kinetických podmínek v průběhu vakuování, než je tomu při zpracování za atmosférického tlaku.

Další práce [31] se zabývá vývojem vměstků ve vakuu. Výzkum byl proveden při odplynění oceli v kesonové nádobě. K experimentu bylo vybráno 10 taveb. Z těchto 10 taveb bylo vytvořeno 5 skupin po dvou tavebách (a, b). Každá skupina taveb byla odplyňována jinou dobu. Doba odplynění je měřena při poklesu tlaku v kesonu pod 4 milibary. Podle doby odplynění v minutách byly skupiny označeny čísla (3, 6, 9, 15, 22). Vzorky oceli na rozbor vměstků byly odebrány před (BV) a po (V) odplynění. To znamená, že bylo odebráno 20 vzorků. Při odebrání každého vzorku byla změřena teplota oceli. Vzorky byly analyzovány použitím optického a elektronového mikroskopu.

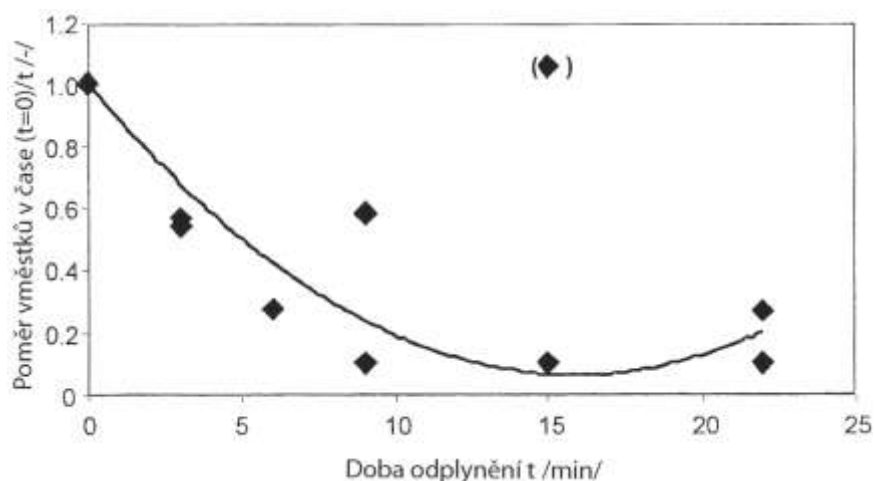
Výsledky získané z optického mikroskopu byly seřazeny do tabulky 14. V tabulce je každému vzorku přiřazen jeden řádek, na kterém je uvedeno jakou plochu v procentech pokrývají vměstky. Vměstky jsou rozděleny do čtyř skupin podle velikosti:

- DT od 2,8 do 5,6 μm
- DM od 5,6 do 11,2 μm
- DH od 11,2 do 22,4 μm
- DP od 22,4 μm

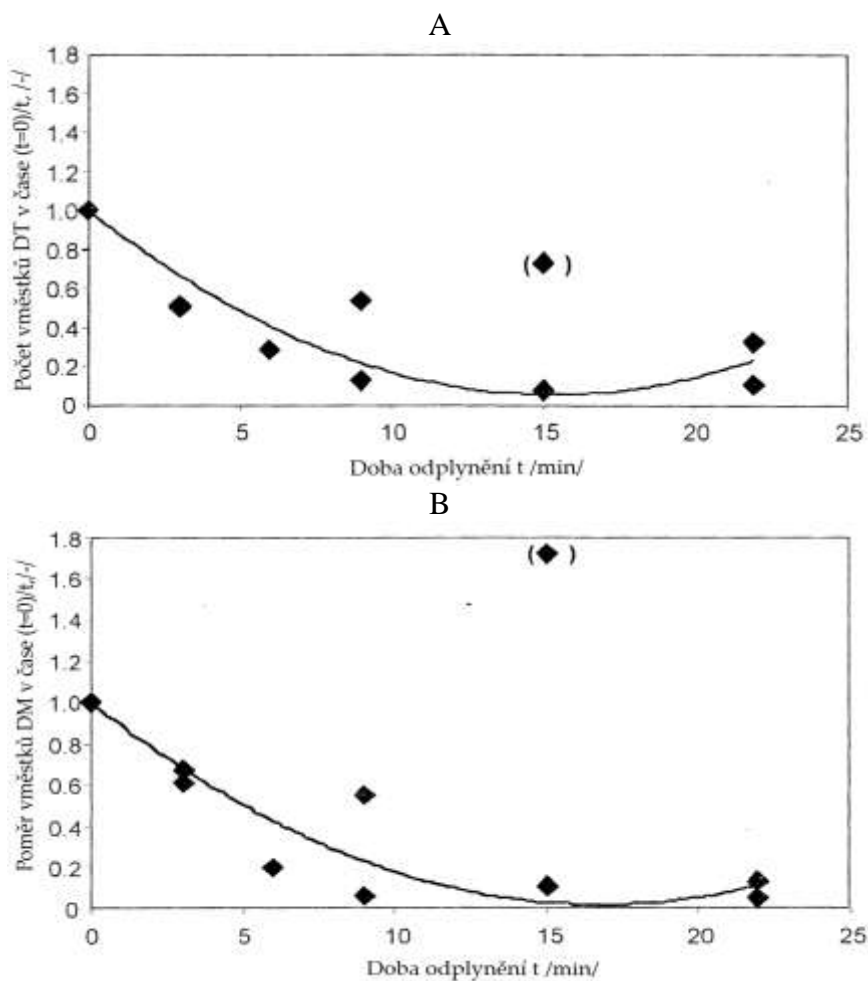
Tabulka 14 Procenta plochy zaplněné vměstký uvečené velikosti v μm u odebraných vzorků

Vzorek	DT(2,8-5,6 μm) %	DM(5,6-11,2 μm) %	DH(11,2-22,4 μm) %	DP(>22,4 μm) %
BV3:a	0,45613	0,16374	0,00936	0
V3:a	0,22690	0,10994	0,00702	0
BV6:a	N/A	N/A	N/A	N/A
V6:a	N/A	N/A	N/A	N/A
BV9:a	0,24561	0,04678	0,01287	0,01403
V9:a	0,13216	0,02573	0,01637	0,01287
BV15:a	0,52046	0,016491	0,02573	0,00819
V15:a	0,03743	0,01754	0,01287	0,00702
BV22:a	0,31929	0,24795	0,03275	0,00234
V22:a	0,10292	0,03275	0,01754	0,01053
BV3:b	1,37849	0,75210	0,11138	0,00331
V3:b	0,69917	0,45656	0,11579	0,01434
BV6:b	0,39149	0,19961	0,02426	0,00221
V6:b	0,11021	0,03977	0,00683	0,01477
BV9:b	0,53359	0,30330	0,04156	0,03595
V9:b	0,06515	0,01910	0,00674	0,00449
BV15:b	0,31981	0,06176	0,00772	0,00551
V15:b	0,23269	0,10587	0,05183	0,02757
BV22:b	0,67160	0,28452	0,03088	0,00441
V22:b	0,06837	0,01434	0,01323	0,00993

Relativní změna počtu vměstků v závislosti na době hlubokého vakua je uvedena na obrázku 52.

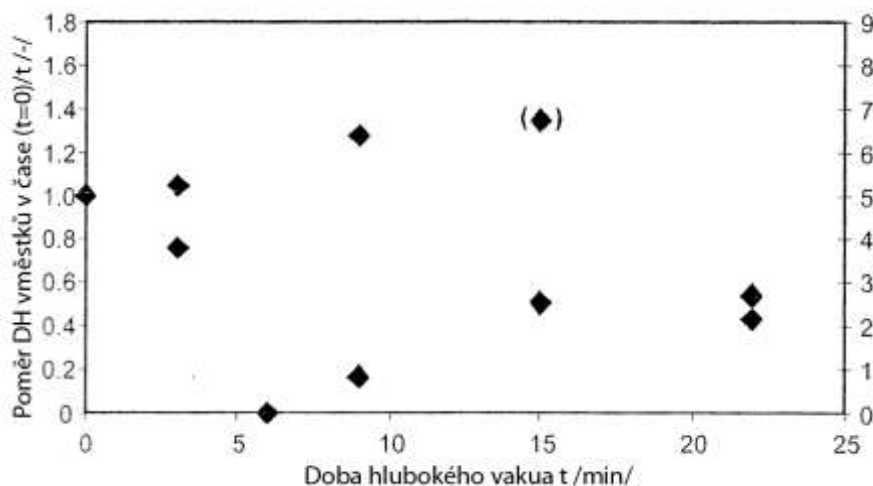
**Obr. 52** Celkový obsah vměstků v oceli na mm^2 jako funkce doby hlubokého vakua

Je vidět, že již po 22 minutách, zůstává v oceli asi jen 10-30% vměstků z původního počtu. Podobný průběh má i křivka vykazující závislost relativního počtu vměstků velikosti DT a DM (viz. Obrázek 53)



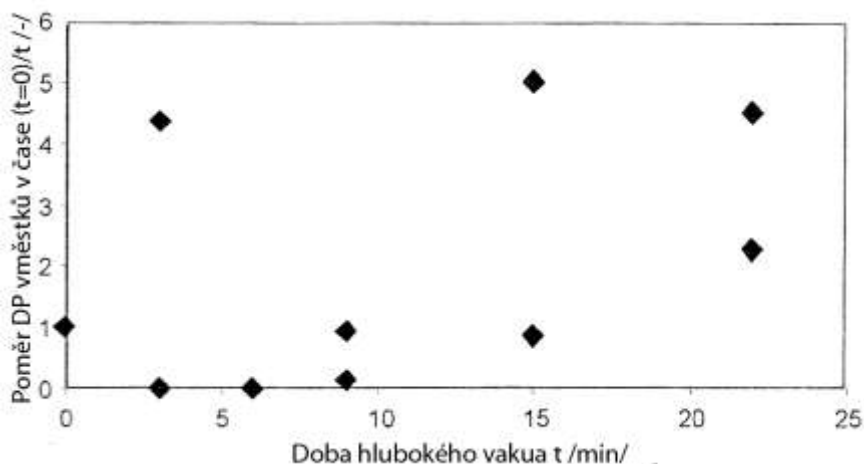
Obr. 53 Celkový obsah vměstků velikosti od 2,8 do 5,6 μm (A) a od 5,6 do 11,2 μm (B) v oceli na mm^2 jako funkce doby hlubokého vakua

V případě stanovení závislosti relativního počtu vměstků velikosti DH je rozptyl v porovnání s menšími skupinami podstatně větší (viz. obrázek 54). Přesto lze říct, že počet vměstků velikosti DH při vakuování ubývá. Po 22 minutách je jejich počet snížen asi na 50% původního počtu.



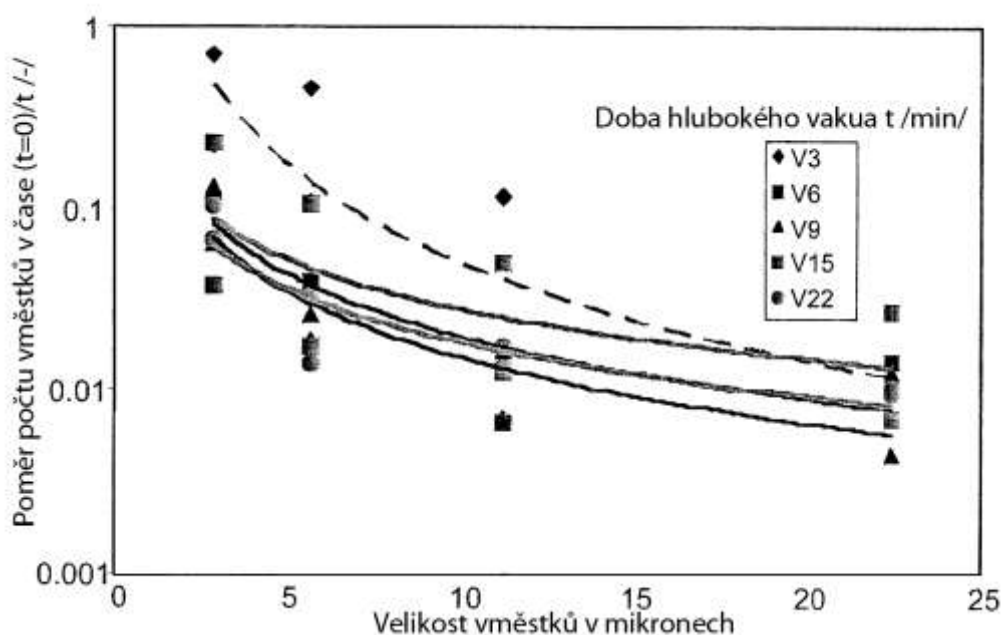
Obr. 54 Celkový obsah vměstků velikosti od 11,2 do 22,4 μm v oceli na mm^2 jako funkce doby hlubokého vakua

Jak je vidět z obrázku 55, kde je znázorněna relativní změna počtu vměstků velikosti DP, počet vměstků této velikosti se během vakuování zvyšuje.



Obr. 55 Celkový obsah vměstků větších než $22,4 \mu\text{m}$ v oceli na mm^2 jako funkce doby hlubokého vakua

Na obrázku 56 autoři ukazují rozdělení velikosti vměstků v oceli v různých časových obdobích v průběhu vakuování.



Obr. 56 Celkový obsah vměstků v oceli na mm^2 v různém časovém období hlubokého vakua

Z výše uvedených obrázku jde tedy vypožorovat, že v průběhu vakuování dochází k celkovému snížení vměstků. Čím jsou však vměstky větší, tím se tento trend vytrácí. Autoři si to vysvětlují tak, že při koagulaci vměstků dochází k zániku menších vměstků, ale vzniká vměstek větší velikosti. Tyto větší vměstky spolu dále koagulují a vytváří vměstky větších velikosti.

2. ZÁVĚR ANALÝZY LITERÁRNÍCH ÚDAJŮ

- Pro úspěšné odsíření oceli je třeba zajistit vhodné termodynamické podmínky. Ty spočívají ve snížení obsahu kyslíku v oceli a v maximalizaci aktivity CaO. Nejvyšší aktivity vápna je dosaženo ve vápnem nasycených struskách. Vysoká aktivita CaO zvyšuje sulfidovou kapacitu strusky. Tu je možno vyjádřit pomocí optické bazicity definovanou Sosinskim a Sommervillem. Z tohoto důvodu byla provedena analýza literatury zabývající se dvou a vícesložkovými struskami na bázi $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO}$. Aby bylo možno plně využít sulfidové kapacity strusky, je zapotřebí zajistit vhodné kinetické podmínky. Ty jsou spojeny s reakčním povrchem a difúzí prvků v jednotlivých fázích. Difúzivita je spojena s tekutostí fází, která je funkcí teploty zpracování oceli a teplotou tavení strusky. Rostoucí obsah CaO v bazických struskách zvyšuje teplotu tavení strusek. Proto byl sledován vhodný poměr ostatních oxidů, který by zajistil nízkou teplotu tavení vápnem nasycené strusky. Reakční povrch obou fází je zajištěn jejich mícháním. Vyšší průtok argonu má za následek vyšší promíchání fází. Dále bylo zjištěno, že ve vakuu dochází k zajištění lepších kinetických podmínek, což je spojeno s expanzí bublin argonu při nižším tlaku. Proto je při stejných termodynamických podmínkách dosaženo ve vakuu vyššího odsíření. K zvýšení rychlosti odsíření využívají ocelárny různé technologie. Jednou z nejpoužívanějších je injektáž odsiřovadel do oceli pomocí horní trysky. Injektáž zajistí rychlejší odsíření a nižší spotřebu odsiřovadel.
- Odvodičení oceli je ovlivněno tlakem nad lázní. K dosažení úspěšného odvodičení nestačí však pouhé snížení tlaku. Je třeba nastavit takové míchací podmínky, aby do kontaktu s nízkým tlakem přišel do styku co největší objem kovu. Řada prací se zabývala stanovením optimálního míchacího poměru. Výsledky se liší podle provozních podmínek, ale obecně jde říci, že vysoká rychlost dmýchaného plynu vede k lepšímu odplynění. Dále bylo zjištěno, že pro odplynění v kesonu je vhodnější použít více porézních tvárnic, které zajistí promíchání kovu v jeho větším objemu. Na odplynění kovu má rovněž velký vliv množství struskotvorných přísad v pánvi. Počáteční obsah vodíku ovlivňuje jeho konečný obsah především při odplynování ve vakuovací komoře RH. Při odplynění v kesonu byl zjištěn pouze nepatrný vliv na konečnou hodnotu. Protože při odplynění není možné průběžně měřit aktuální obsah vodíku v lázni, byla vytvořena řada matematických modelů. Tyto modely jsou vytvořeny na základě kinetických a termodynamických podmínek. Vypočtené údaje byly následně ověřeny na modelech voda-plyn. Nízké odchylky mezi matematickou predikcí a modely voda-plyn vedly k použití matematických modelů v praxi. V několika ocelárnách byly provedeny porovnání predikce se skutečnými výsledky. Odchylka těchto dvou hodnot byla do 15 %. Dalším způsobem jak stanovit konečný obsah vodíku bylo vytvoření rovnice závislosti na době hlubokého vakua. Vzhledem k tomu, že doba hlubokého vakua není jediná proměnná, která ovlivňuje odvodičení, musí být pro konkrétní provoz nastaveny a dále zajištěny konstantní podmínky pro odplynění.
- V průběhu zpracování oceli dochází k tvorbě exogenních a endogenních vměstků. Exogenní vměstky se dostávají do oceli z vyzdívky a strusky. Exogenní vměstky z vyzdívky obsahují MgO a mají větší rozměry. K degradaci vyzdívky dochází pronikáním strusky do pórů vyzdívky a její reakcí s žáromateriálem. Se stářím vyzdívky roste počet exogenních vměstků. Endogenní vměstky jsou v tekuté fázi především produkty srážecí dezoxidace. V ocelích uklidněných hliníkem vznikají především vměstky Al_2O_3 . Při vysoké teplotě a vyšším obsahu hliníku v oceli dochází k redukci hořčíku z vyzdívky lící pánve a strusky. Spinelové vměstky $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ mají vysokou teplotu tavení a proto se nachází v oceli v tuhém stavu. Tyto vměstky mohou být modifikovány přísadkou vápníku ve formě plněných profilů. Dávku vápníku je třeba volit ve vztahu k chemickému

složení oceli a odpovídajícímu obsahu kyslíku a síry. Po přidání vápníku dochází k jeho reakci s oxidickým vměstkem a následné tvorbě kalcium aluminátu. Tyto vměstky jsou při poměru CaO ku Al_2O_3 od 0,8 do 1,2 v oblasti ocelářských teplot tekuté. Takto modifikované vměstky spolu nadále koagulují a zmenšuje se nehomogenita mezi jednotlivými vměstkami. V odplyňovací stanici VD dochází v průběhu vakuování k poklesu počtu všech vměstků v oceli. Pokles vměstků větší velikosti je ovšem nepatrný. V průběhu odplynění dochází k závislosti mezi obsahem jednotlivých oxidů ve vměstku a ve strusce.

3. CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE

Cílem práce je porovnat vliv dvou různých technologií dezoxidace, v podmínkách ocelárny EVRAZ VÍTKOVICE STEEL, na čistotu tekuté oceli. Protože se jedná i o oceli určené pro výrobu produktovodů, respektive pro použití v kyselém prostředí, jsou na tyto oceli kladeny přísné požadavky na chemickou a metalografickou čistotu.

Technologie rafinace oceli v pánvi je třeba porovnat z těchto tří hlavních hledisek:

1. odsíření oceli - má dávkování silikokalcia na pánvové peci LF vliv na snížení obsahu kyslíku a následně i obsahu síry? Dochází prodloužením doby vakua k poklesu obsahu kyslíku a obsahu síry?
2. odvodnění oceli - má prodloužení doby odplynění vliv na snížení obsahu vodíku i po 12-ti minutách? Dochází dávkováním plněných profilů k nárůstu obsahu vodíku v oceli?
3. množství a složení vměstků – vede dávkování silikokalcia na pánvové peci LF k snížení počtu vměstků v důsledku jejich ztekucení před odplyněním? Je zapotřebí dávkovat po odplynění profil plněný vápníkem nebo jsou vměstky dostatečně modifikovány?

4. PRAKTICKÁ ČÁST

S vývojem nových technologií rostou neustále požadavky zákazníků na kvalitu oceli. Dnes již nestačí zajistit chemické složení oceli, ale výrobek se zkouší i na chemickou a mechanickou odolnost v kyselém prostředí apod. Aby byly splněny tyto náročné požadavky je zapotřebí dosáhnout takového složení oceli, které bylo ještě nedávno téměř nestanovitelné chemickou laboratoří. Obsahy některých prvků, jako je síra, vodík a kyslík, jsou požadovány v jednotkách ppm. Velkou část produkce ocelárny EVRAZ VÍTKOVICE STEEL tvoří plechy pro produktovody jakosti X50, X60 a X70 se zkouškou HIC. Ale i běžný sortiment jako jsou oceli konstrukční, lodní plechy a štetovnice musí mít obsah síry pod 50 ppm a vodíku pod 2 ppm. Ruku v ruce s tímto požadavkem, je také zapotřebí dosáhnout stanovených mechanických vlastností oceli. Proto je obzvlášť důležité věnovat pozornost vměstkům v oceli. A to zejména jejich množství, typu a složení.

Aby byly tyto požadavky zajištěny je veškerá náročná produkce zpracována v technologickém toku: kyslíkový konvertor OXYVIT (spodem dmýchaný) – pánvová pec LF – pánvová pec ISSM (vakuová stanice VD) – kontilití. I v případě použití tohoto technologického toku lze proces vylepšit, aby byl výsledkem kvalitnější produkt.

V disertační práci budou porovnány dva odlišné způsoby dezoxidace a jejich vliv na metalografickou čistotu oceli.

4.1 Popis současné technologie

Po zpracování tavby v kyslíkovém konvertoru je ocel nasycena rozpuštěným kyslíkem. Tento kyslík je v oceli nežádoucí a proto musí být ocel dezoxidována. Proto se v průběhu odpichu do pánve sypou přísady pro dezoxidaci a pro nalegování oceli v následujícím pořadí:

- po naplnění cca 1/3 licí pánve ocelí se dává 50 kg CaC_2
- po uklidnění varu se dává koks, FeMn, SiMn, 120 kg Al granule 350 kg CaO a další přísady dle vyráběné jakosti
- po rozebrání vsypaných přísad, nejpozději však po naplnění 2/3 licí pánve se vysype, zbytek SiMn, FeSi, 300kg CaO a 150 kg syntetické strusky.

Plovoucí zátka zajistí, aby nedošlo k nátoky konvertorové strusky do licí pánve. Povolené množství úniku konvertorové strusky do licí pánve je 5 kg na tunu oceli. V průběhu odpichu je do licí pánve trvale dmýchán argon přes porézní tvárnici.

Po odpichu je pánve převezena na pánvovou pec LF, kde se během úvodního ohřevu vnáší 250 kg CaO a 80 kg syntetické strusky. Po úvodním ohřevu se tavba dezoxiduje 15 kg Al drátu popř. Al jehly (jedná se o hliník s kusovostí do 60 mm). Následně je odebrán a odeslán vzorek z oceli. Poté se ocel dohřívá na teplotu 1620 - 1650°C (v závislosti na druhu vyráběné jakosti, taktu lití apod.) Během ohřevu je ocel dolegována na spodní stranu chemického složení. Po dohřátí na požadovanou teplotu je pánve s ocelí převezena na pánvovou pec ISSM (vakuová stanice VD), kde je ocel zpracována ve vakuu.

V průběhu odsávání vzduchu z klesu (najíždění do vakua) se přidává 70 kg CaO a 8-10kg Al granulí. V páté minutě hlubokého vakua je odebrán vzorek kovu. Vzorek je vyhodnocen v automatické laboratoři a dle potřeby je ocel dolegována na požadované chemické složení. Po uplynutí požadované doby oceli ve vakuu je kles zaplaven dusíkem na atmosférický tlak. Za atmosférického tlaku je do oceli vstřelován profil plněný vápníkem pro modifikaci vměstků. Na závěr je změřena teplota, odebrán vzorek kovu a tavba převezena na ZPO.

4.2 Návrh nové technologie

Nová technologie vychází ze skutečnosti, že v době kdy je ocel ve vakuu není vystavena kyslíku z atmosféry a nemůže tedy dojít k následné reoxidaci. Ve srovnání se současnou technologií zahrnuje tyto změny:

- **tvorba struskového režimu a legování oceli musí být dokončeno na pánvové peci LF.** To povede k těmto výhodám:
 - . prodloužení doby pro využití sulfidové kapacity strusky
 - . zabránění zanášení kyslíku do oceli přidáváním vápna
 - . zabránění zanášení vodíku do oceli přidáváním vápna
 - . zamezení znečišťování oceli vměstký
- **dávkování silikokalcia** před koncem zpracování na pánvové peci povede k:
 - . hlubší dezoxidaci taveniny před odplyněním, což bude mít za následek hlubší odsíření oceli
 - . modifikaci vměstků před odplyněním a prodloužení doby pro vyplouvání již modifikovaných vměstků, což povede k celkovému snížení vměstků v oceli
- **vypuštění závěrečného dávkování profilů plněných vápníkem** a dobu pro vstřelování profilů nahradit prodloužením odplynění. To povede k:
 - . hlubšímu odsíření prodloužením doby vakua
 - . zabránění zanášení vodíku do oceli přidáváním plněných profilů
 - . snížení počtu vměstků prodloužením doby vakua

4.3 Posouzení vlivů působících na odsíření a stanovení optimálních parametrů strusky

Jedním s nejčastěji sledovaných požadavků je obsah fosforu a síry. Požadovaný obsah fosforu je zajištěn v primární peci a při lokalizaci konvertorové strusky se jeho obsah v oceli už nemění.

Obsah síry je však nutno zajistit nastavením vhodných podmínek na sekundární metalurgii. Vhodné podmínky pro odsíření byly rozebrány v teoretické části. V prvním případě zde patří úspěšná dezoxidace. Dále pak tvorba strusky s vysokou sulfidovou kapacitou a zajištění vhodných kinetických podmínek. U současné technologie nedochází k plnému využití sulfidové kapacity strusky. Hlavní příčinou je kapacita pánví, která z důvodu taktu lití na zařízení plynulého odlévání značně omezuje dobu zpracování na jednotlivých agregátech. Aby bylo možno přiblížit se rovnovážnému rozdělení síry mezi struskou a kovem, je zapotřebí dokončit tvorbu pánvové strusky co nejdříve. V případě ocelárny EVRAZ VÍTKOVICE STEEL již na pánvové peci LF. Bude-li tvorba strusky dokončena již na tomto agregátu prodlouží se tím doba potřebná k dosažení termodynamické rovnováhy. V praktické části bude věnována pozornost prostředkům, které urychlují dosažení rovnovážného stavu.

4.3.1 Vliv dávkování vápníku ve formě CaSi popř. AlCaFe na pánvové peci LF

V technologickém toku popsaném v kapitole 4.1 byla provedena zkouška dezoxidace vápníkem na pánvové peci LF. Cílem bylo posoudit zda dezoxidace vápníkem vede k snížení obsahu kyslíku a následně síry.

4.3.1.1 Vývoj kyslíku v oceli

Dávkování vápníku na pánvové peci způsobí modifikaci Al_2O_3 v oceli na $x.\text{CaO} \cdot y.\text{Al}_2\text{O}_3$, čímž dojde k snížení aktivity Al_2O_3 . Upravíme-li rovnici (5) pak dostaneme:

$$|O| = \sqrt[3]{\frac{a_{(\text{Al}_2\text{O}_3)}}{|\text{Al}|^2 \cdot 10^{45300/T - 11,62}}} \quad (35)$$

Z rovnice je patrné, že nižší aktivita Al_2O_3 vede k nižšímu obsahu kyslíku v oceli. Nejprve bylo provedeno šest taveb tří druhů jakostí. Chemické složení těchto ocelí je uvedeno v tabulce 15

Tabulka 15 Chemické složení zkoumaných ocelí

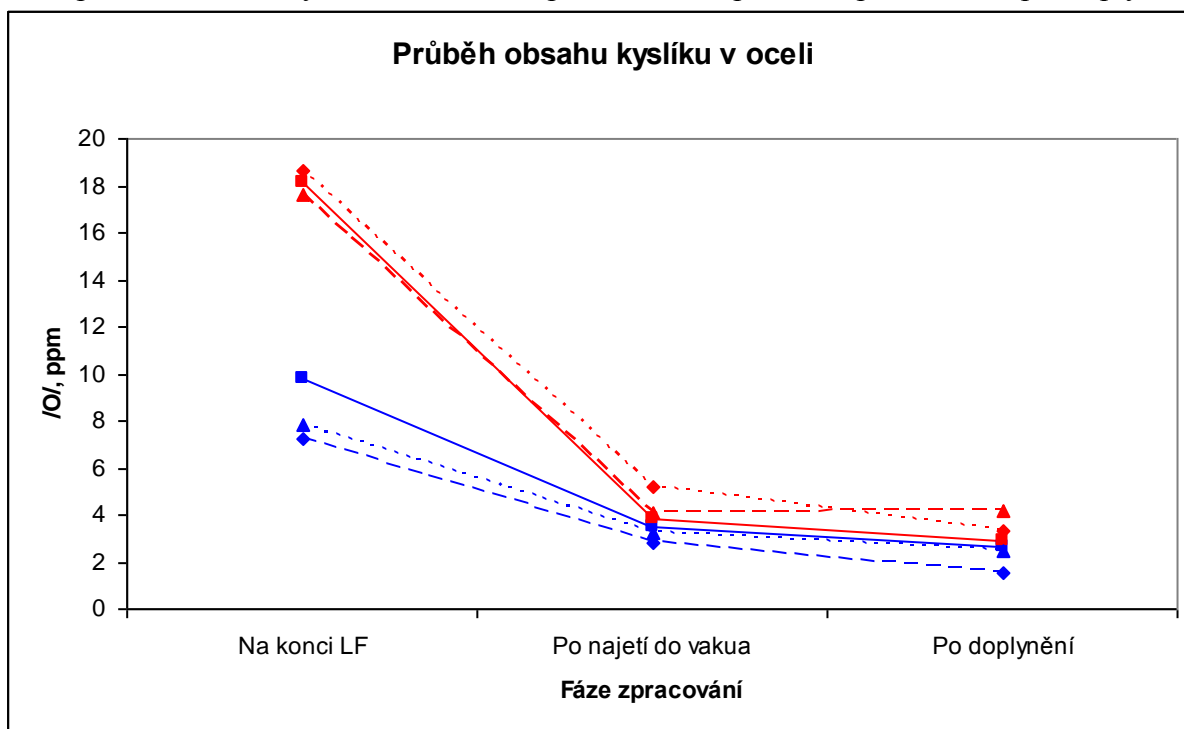
Konstrukční oceli s označením 11378 (A)											
	C, hm%	Mn, hm%	Si, hm%	P, hm%	S, hm%	Cr, hm%	Al, hm%	Ti, hm%	Nb, hm%	V, hm%	N, hm%
Min.	0,10	0,3	0,20	-	-	-	0,020	-	-	-	-
Cíl	0,12	0,4	0,25	-	-	-	0,035	-	-	-	-
Max.	0,13	0,5	0,30	0,02	0,01	0,3	0,050	0,01	0,01	0,01	0,01
Oceli na lodní plechy s označením 21728 (B)											
Min.	0,150	1,40	0,3	-	-	-	0,020	-	-	-	-
Cíl	0,165	1,45	0,4	0,01	-	-	0,035	-	-	-	-
Max.	0,180	1,50	0,5	0,02	0,01	0,03	0,050	0,01	0,01	0,01	0,01
Oceli na produktovody s označením 31982 (C)											
Min.	0,08	1,35	0,20	-	-	-	0,020	0,018	0,020	0,030	-
Cíl	0,09	1,40	0,30	0,010	0,002	-	0,030	0,025	0,030	0,050	-
Max.	0,10	1,50	0,35	0,012	0,005	0,02	0,050	0,030	0,050	0,080	0,008

Do třech z těchto šesti taveb bylo na pánvové peci dávkováno silikokalcium. Tyto tavby jsou označeny písmeny A, B, C (pro danou jakost) a číslem 1. Do taveb označených číslicí 2 nebylo silikokalcium dávkováno. V průběhu technologického toku byla měřena teplota a obsah kyslíku v oceli. K měření obou veličin byly použity sondy TSO5 od firmy Termosondy Kladno s.r.o a přístroj CELOX, který stanoví přímo aktivitu kyslíku v kovu. Naměřené hodnoty v jednotlivých fázích jsou uvedeny v tabulce 16.

Tabulka 16 Teplota a aktivita kyslíku v průběhu technologického toku u šesti zkoumaných taveb

Jakost	Tavba	Pánvová pec LF						Pánvová pec ISSM			
		Po základním ohřevu		Po ohřevu		Na konci zpracování		Po najetí do vakua		Po doplynění	
		t, °C	a/O/ ppm	t, °C	a/O/ ppm	t, °C	a/O/ ppm	t, °C	a/O/ ppm	t, °C	a/O/ ppm
11378	A1	1629	14,1	1639	18,6	1650	9,8	1629	3,5	1590	2,4
	A2	1592	10,1	1626	16,3	1641	18,1	1594	3,8	1582	2,9
21728	B1	1539	4,8	1632	14,1	1650	7,2	1625	2,8	1595	1,5
	B2	1567	6,6	1632	11,3	1649	18,6	1620	5,2	1578	3,3
31982	C1	1533	6,0	1603	13,2	1648	7,8	1620	3,2	1589	2,3
	C2	1536	5,6	1623	10,8	1649	17,6	1613	4,1	1589	3,6

Úroveň kyslíku po základním ohřevu je ovlivněna vstupní teplotou. Vliv jakosti se neprojevuje, protože obsah hliníku je ve všech tavných přes 0,04 hm.%. V souladu s termodynamikou dochází při zahřátí oceli k zvýšení obsahu kyslíku. Po nadávkování silikokalcia, před koncem zpracování na pánvové peci (šedé řádky), dochází k poklesu obsahu kyslíku, což je v souladu s rovnicí (35). Po převezení tavby na pánvovou pec ISSM a odsátí vzduchu dochází k dalšímu poklesu kyslíku v oceli, ale u taveb bez silikokalcia je obsah kyslíku stále vyšší. Tento trend pokračuje až do ukončení odplynění. Na obrázku 57 je vidět průběh obsahu kyslíku od konce zpracování na pánvové peci LF až po odplynění.



Obr. 57 Průběh obsahu kyslíku v oceli v jednotlivých údobích bez silikokalcia (červené body) a po silikokalcii (modré body)

4.3.1.2 Vliv CaSi popř. AlCaFe na odsíření

Dávkování silikokalcia vede k nižšímu obsahu kyslíku v oceli a ten pak podle rovnice (9) i k nižšímu obsahu síry. Pro ověření této hypotézy bylo vyrobeno 30 taveb běžné jakosti pro výrobu lodních plechů s číselným označením 21728. Hmotnost taveb byla vždy od 70 do 75 tun. Do každé tavby bylo při odpichu přidáno stejné množství legujících, dezoxidačních a struskotvorných přísad. U žádné z vybraných taveb nebyl proveden dofuk. Tavby byly následně zpracovány na pánvové peci. Prvních deset taveb bylo vyrobeno běžným způsobem popsaným v kapitole 4.1 bez dávkování vápníku na pánvové peci (tavby A1 - A10). U dalších deseti taveb byl na pánvové peci dávkován plněný AlCaFe profil (tavby B1 - B10). Množství přidávaného AlCaFe bylo 1,6kg na tunu oceli. U posledních deseti taveb byl na pánvové peci dávkován plněný CaSi profil (tavby C1 - C10). Množství přidávaného CaSi bylo 1,6kg na tunu oceli. Nakonec byly tavby odplyněny v kesonu.

První vzorek oceli byl odebrán po sfoukání tavby v kyslíkovém konvertoru. K odběru vzorku byly použity běžně používané vzorkovače s přísadou hliníku pro odběr vzorků neuklidněné oceli. Při odpichu se do pánve dmýchá argon, aby došlo k zajištění teplotní a chemické homogenity.

V tabulkách 17-19 jsou uvedeny obsahy základních prvků, které jsou sledovány při výrobě dané jakosti, po sfoukání tavby v konvertoru. Jedná se o uhlík, mangan, křemík, fosfor a síru. Jak je vidět obsah síry (v konvertoru) ve vybraných tavnách se pohyboval v rozmezí od 0,010 do 0,020 hm.%. Tavby nesplňující toto rozmezí byly z hodnocení kvůli objektivitě vyřazeny.

Tabulka 17 Chemické složení oceli v konvertoru taveb skupiny A (bez vápníku)

Označení tavby	C	Mn	Si	P	S
	hm.%	hm.%	hm.%	hm.%	hm.%
A1	0,017	0,19	0,01	0,007	0,0126
A2	0,025	0,17	0,01	0,008	0,0192
A3	0,018	0,20	0,01	0,012	0,0126
A4	0,020	0,14	0,01	0,010	0,0174
A5	0,012	0,15	0,01	0,014	0,0164
A6	0,020	0,08	0,01	0,009	0,0184
A7	0,019	0,16	0,01	0,009	0,0137
A8	0,013	0,14	0,01	0,009	0,0183
A9	0,016	0,15	0,01	0,010	0,0151
A10	0,014	0,18	0,01	0,010	0,0151

Tabulka 18 Chemické složení oceli v konvertoru taveb skupiny B (s AlCaFe)

Označení tavby	C	Mn	Si	P	S
	hm.%	hm.%	hm.%	hm.%	hm.%
B1	0,025	0,10	0,01	0,010	0,0179
B2	0,016	0,15	0,01	0,007	0,0118
B3	0,013	0,12	0,01	0,008	0,0129
B4	0,022	0,14	0,01	0,010	0,0184
B5	0,017	0,13	0,01	0,011	0,0128
B6	0,014	0,12	0,01	0,008	0,0125
B7	0,014	0,12	0,01	0,009	0,0114
B8	0,028	0,15	0,01	0,015	0,0179
B9	0,021	0,22	0,01	0,014	0,0116
B10	0,019	0,15	0,01	0,013	0,0140

Tabulka 19 Chemické složení oceli v konvertoru taveb skupiny C (s CaSi)

Označení tavby	C	Mn	Si	P	S
	hm.%	hm.%	hm.%	hm.%	hm.%
C1	0,017	0,22	0,01	0,009	0,0100
C2	0,028	0,21	0,01	0,011	0,0138
C3	0,022	0,17	0,01	0,010	0,0153
C4	0,033	0,19	0,01	0,012	0,0131
C5	0,013	0,11	0,01	0,008	0,0100
C6	0,036	0,14	0,01	0,006	0,0154
C7	0,034	0,16	0,01	0,006	0,0184
C8	0,034	0,16	0,01	0,009	0,0145
C9	0,046	0,23	0,01	0,014	0,0158
C10	0,040	0,20	0,01	0,013	0,0150

Všechny tavby byly následně převezeny ke zpracování na pánvovou pec LF, kde byly dohřáté na teplotu v rozmezí 1610 až 1630 °C. V průběhu ohřívání oceli jsou tavby dolegovány dle požadovaného chemického složení. Poté byly všechny tavby odeslány na keson ke zpracování ve vakuu. Chemické složení oceli předzkoušek na jednotlivých agregátech sekundární metalurgie není uvedeno. Po splnění technologických požadavků na chemické složení a odplynění oceli byly tavby odeslány k lití. Na kontilitě byl z mezipánve odebrán vzorek, který sloužil k porovnání stupně odsíření oceli (tabulky 20-22).

Tabulka 20 Chemické složení oceli v mezipánvi taveb skupiny A (bez vápníku)

Označení tavby	C	Mn	Si	P	S	Al	Ca
	hm. %	hm. %	hm. %	hm. %	hm. %	hm. %	hm. %
A1	0,167	1,42	0,35	0,015	0,0070	0,059	0,001
A2	0,171	1,42	0,36	0,013	0,0063	0,062	0,001
A3	0,168	1,40	0,33	0,019	0,0063	0,048	0,002
A4	0,172	1,37	0,35	0,015	0,0054	0,054	0,001
A5	0,162	1,37	0,37	0,019	0,0060	0,044	0,002
A6	0,160	1,38	0,39	0,014	0,0033	0,040	0,001
A7	0,159	1,39	0,34	0,021	0,0059	0,040	0,001
A8	0,153	1,35	0,36	0,021	0,0054	0,037	0,001
A9	0,153	1,37	0,37	0,017	0,0064	0,035	0,001
A10	0,165	1,40	0,33	0,015	0,0070	0,054	0,001
Průměr	0,163	1,39	0,36	0,017	0,0059	0,047	0,001

Tabulka 21 Chemické složení oceli v mezipánvi taveb skupiny B (s AlCaFe)

Označení tavby	C	Mn	Si	P	S	Al	Ca
	hm. %	hm. %	hm. %	hm. %	hm. %	hm. %	hm. %
B1	0,180	1,38	0,37	0,011	0,0020	0,041	0,001
B2	0,173	1,36	0,36	0,014	0,0034	0,050	0,001
B3	0,178	1,40	0,34	0,013	0,0021	0,039	0,001
B4	0,164	1,37	0,34	0,014	0,0050	0,028	0,002
B5	0,164	1,39	0,36	0,013	0,0030	0,047	0,001
B6	0,169	1,39	0,34	0,015	0,0034	0,049	0,002
B7	0,157	1,39	0,37	0,014	0,0034	0,047	0,002
B8	0,170	1,39	0,31	0,018	0,0056	0,041	0,001
B9	0,162	1,37	0,31	0,015	0,0033	0,041	0,001
B10	0,161	1,39	0,35	0,014	0,0037	0,053	0,001
Průměr	0,168	1,38	0,35	0,014	0,0035	0,044	0,001

Tabulka 22 Chemické složení oceli v mezipánvi taveb skupiny C (s CaSi)

Označení tavby	C	Mn	Si	P	S	Al	Ca
	hm. %	hm. %	hm. %	hm. %	hm. %	hm. %	hm. %
C1	0,180	1,43	0,33	0,015	0,0020	0,030	0,002
C2	0,175	1,39	0,31	0,17	0,0039	0,029	0,002
C3	0,163	1,38	0,30	0,015	0,0030	0,035	0,001
C4	0,160	1,42	0,32	0,015	0,0032	0,030	0,001
C5	0,174	1,37	0,31	0,020	0,0040	0,027	0,002
C6	0,180	1,46	0,28	0,014	0,0056	0,030	0,002
C7	0,171	1,38	0,33	0,017	0,0036	0,027	0,002
C8	0,173	1,43	0,34	0,015	0,0053	0,032	0,001
C9	0,166	1,43	0,32	0,022	0,0044	0,029	0,001
C10	0,171	1,42	0,34	0,018	0,0027	0,031	0,001
Průměr	0,171	1,41	0,32	0,017	0,0038	0,030	0,002

Hlavním kritériem pro hodnocení úspěšnosti odsíření bylo porovnání procentuelního stupně odsíření. V tabulce 23 jsou zobrazeny obsahy síry v oceli pro jednotlivé tavby. Pro rozdílné způsoby zpracování na pánvové peci je vypočítán průměr síry v konvertoru a v mezipánvi. U všech taveb je uvedeno jakého stupně odsíření bylo dosaženo. Stupeň odsíření je vyjádřen v procentech, kde jako celek byl brán obsah síry v konvertoru. U taveb byla vyhodnocena závislost stupně odsíření na konečném obsahu hliníku v oceli. Z výsledků vyplývá, že vyššího odsíření bylo dosaženo při nižším obsahu Al v oceli. Soubor třiceti taveb nemusí být dostatečně velký pro určení závislosti, a proto by bylo zapotřebí vybrat větší soubor taveb, s kterým by byly porovnány dosažené výsledky. Obsah vápníku na konci zpracování se pohyboval ve velmi úzkém rozmezí (0,001-0,002 hm. %, viz. tabulky 20-22) a proto nebyl důvod vyhodnocovat stupeň odsíření v závislosti na obsahu vápníku.

Tabulka 23 Vyhodnocení úspěšnosti odsíření u jednotlivých taveb s průměrem pro jednotlivé způsoby zpracování na pánvové peci

Bez Ca	Označení tavby	S v konvertoru, hm. %	S v mezipánvi, hm. %	Odsíření, %
	A1	0,0126	0,0070	44,44
	A2	0,0192	0,0063	67,19
	A3	0,0126	0,0063	50,00
	A4	0,0174	0,0054	68,97
	A5	0,0164	0,0060	63,41
	A6	0,0184	0,0033	82,07
	A7	0,0137	0,0059	56,93
	A8	0,0183	0,0054	70,49
	A9	0,0151	0,0064	57,62
	10723	0,0151	0,0070	53,64
	Průměr	0,0159	0,0059	62,85
S AlCaFe	Označení tavby	S v konvertoru, hm. %	S v mezipánvi, hm. %	Odsíření, %
	B1	0,0179	0,0020	88,83
	B2	0,0118	0,0034	71,19
	B3	0,0129	0,0021	83,72
	B4	0,0184	0,0050	72,83
	B5	0,0128	0,0030	76,56
	B6	0,0125	0,0034	72,80
	B7	0,0114	0,0034	70,18
	B8	0,0179	0,0056	68,72
	B9	0,0116	0,0033	71,55
	B10	0,0140	0,0037	73,57
	Průměr	0,0141	0,0035	75,28
S CaSi	Označení tavby	S v konvertoru, hm. %	S v mezipánvi, hm. %	Odsíření, %
	C1	0,0100	0,0020	80,00
	C2	0,0138	0,0039	71,74
	C3	0,0153	0,0030	80,39
	C4	0,0131	0,0032	75,57
	C5	0,0100	0,0040	60,00
	C6	0,0154	0,0056	63,64
	C7	0,0184	0,0036	80,43
	C8	0,0145	0,0053	63,45
	C9	0,0158	0,0044	72,15
	C10	0,0150	0,0027	82,00
	Průměr	0,0141	0,0038	73,32

Z tabulky 23 je zřejmé, že při použití vápníku k dezoxidaci na pánvové peci bylo dosaženo vyššího odsíření. Použití plněného profilu k dezoxidaci na pánvové peci vede

prokazatelně k vyššímu odsíření. Nejhoršího výsledku v odsíření bylo dosaženo u tavby A1 (bez Ca) a to jenom 44,44% původního obsahu. Nejlepšího výsledku bylo dosaženo u tavby B1 (s AlCaFe) a to 88,83% původního obsahu. Při použití plněného CaSi profilu bylo dosaženo vždy minimálně šedesáti procentního odsíření. Při nevyužití vápníku na pánvové peci bylo odsíření nejhorší. Při porovnání průměrného odsíření jednotlivými metodami se nejlépe ukazuje použití plněného AlCaFe profilu, kdy bylo dosaženo průměrného odsíření 75,28% a nejnižší odsíření při tomto způsobu dezoxidace bylo 68,72% (tavba B8). Podobného průměrného odsíření bylo dosaženo i při použití plněného CaSi profilu a to 73,32%. U taveb bez použití vápníku na pánvové peci bylo průměrné odsíření pouze 62,85%.

Nová technologie v sobě zahrnuje dávkování plněného profilu na pánvové peci, což povede (při stejné době odplynění) k nižšímu obsahu síry v oceli.

4.3.2 Stanovení optimálního složení strusky

Máme-li vyřešen obsah kyslíku v oceli je třeba vytvořit strusku s dostatečnou sulfidovou kapacitou již na pánvové peci LF. K stanovení optimálního složení strusky bylo vyrobeno 50 taveb stejné jakosti pro výrobu produktovodů s číselným označením 31982. Strusky s obsahem SiO_2 nad 10 hm.% a FeO nad 2 hm.% byly pro svůj negativní vliv na odsíření vyřazeny. Zbylých 35 strusek splňovalo tyto podmínky:

- FeO + MnO méně než 2 hm. %
- MgO v rozmezí $6,36 \pm 3,24$ hm. %
- SiO_2 v rozmezí $7,26 \pm 2,57$ hm. %
- CaO + Al_2O_3 více než 80 hm. %

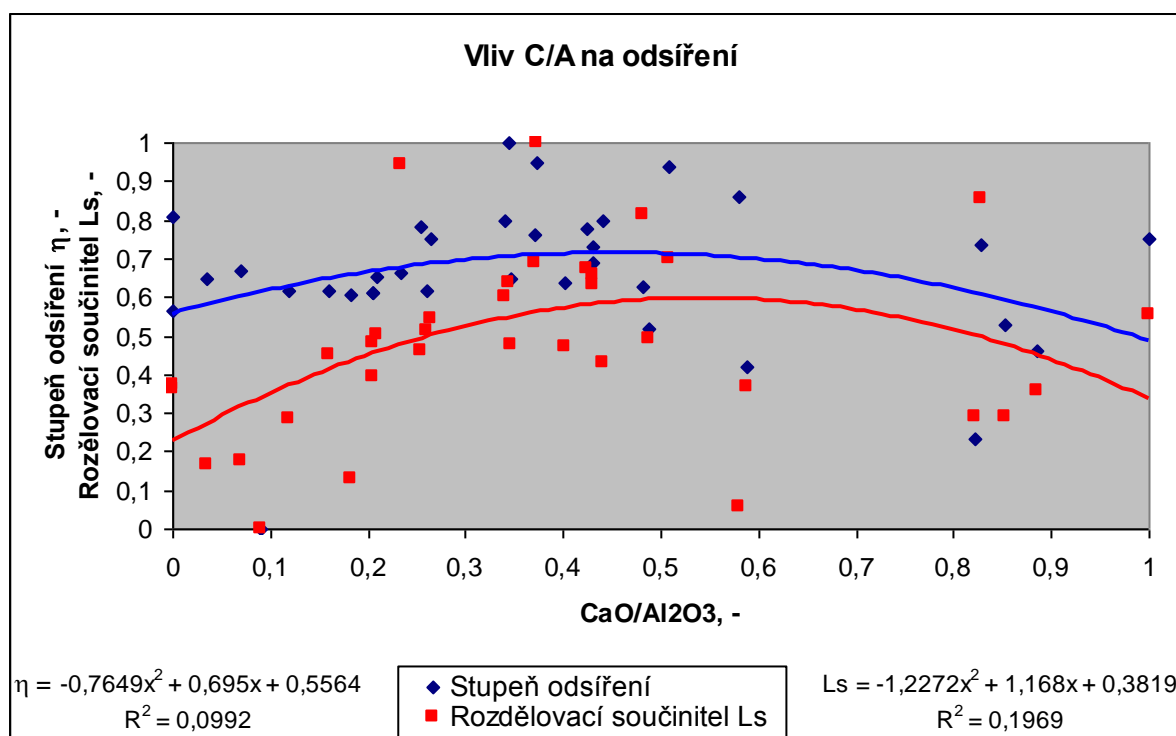
Tabulka 24 Chemické složení oceli s číselným označením 31969, hm. %

31969	C	Mn	Si	P	S	Al	Ti	Nb	V
	hm. %	hm. %	hm. %	hm. %	hm. %	hm. %	hm. %	hm. %	hm. %
Min	0,035	1,35	0,20	-	-	0,020	0,020	0,030	0,08
Cíl	0,045	1,40	0,30	0,010	0,002	0,030	0,030	0,050	0,09
Max	0,055	1,50	0,35	0,015	0,005	0,050	0,050	0,080	0,10

U těchto strusek byl stanoven vliv poměru CaO ku Al_2O_3 na odsíření (dále C/A). Odsíření bylo vyjádřeno dvěma způsoby podle:

- stupně odsíření v %
- rozdělovacího součinitele síry mezi struskou a kovem

Stupeň odsíření η byl vypočten podle rovnice (12), kde za S^0 byl dosazen obsah síry v konvertoru před odpichem a za S^K byl dosazen obsah síry v mezipánvi na kontilitě (tabulka 25 v příloze). Rozdělovací součinitel L_s byl vypočten podle rovnice (13). Pro hodnocení vlivu poměru C/A na stupeň odsíření a rozdělovací součinitel síry byly ukazatele přepočteny na bezrozměrné jednotky (tabulka 26 v příloze).



Obr. 58 Vliv C/A na stupeň odsíření η a rozdělovací součinitel L_s

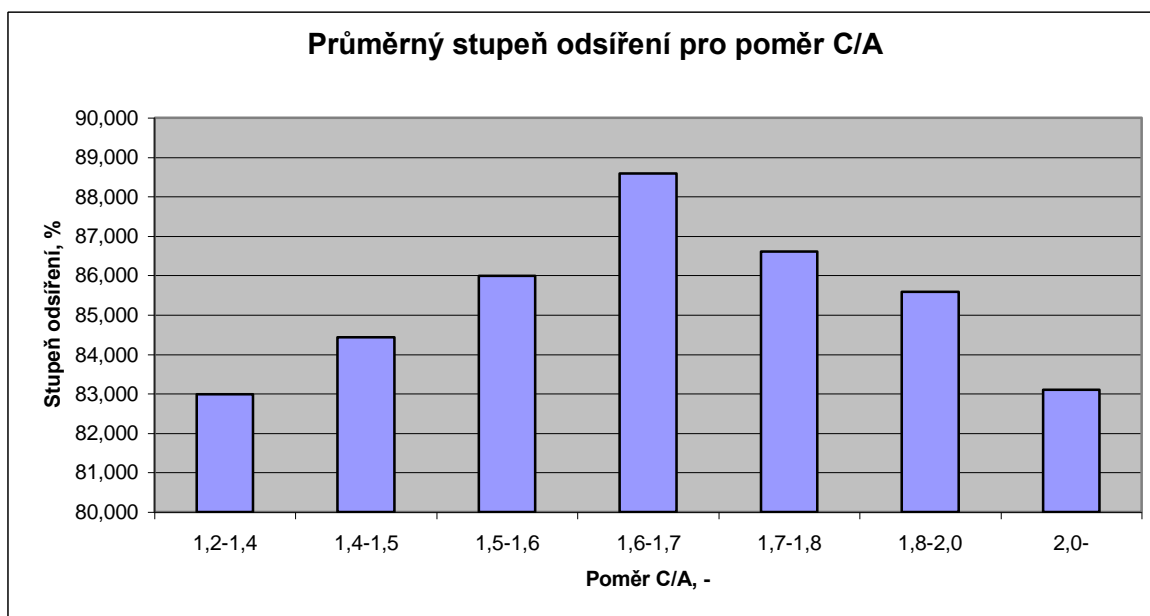
Z grafu lze vypočítat, že stupeň odsíření (modré body) i rozdělovací součinitel (červené body) mají podobný průběh regresní křivky. Dále je vidět, že křivky mají tvar paraboly s lokálním maximem.

Aby bylo patrné v jaké oblasti leží nejvhodnější poměr C/A, byly tavby seřazeny podle poměru C/A a rozřazeny do sedmi skupin po pěti. Pro každou skupinu byl vypočten průměrný stupeň odsíření a průměrný rozdělovací součinitel síry mezi struskou a kovem (L_s). V tabulce 27 je vidět jak se změna poměru podílela na změně stupně odsíření a L_s .

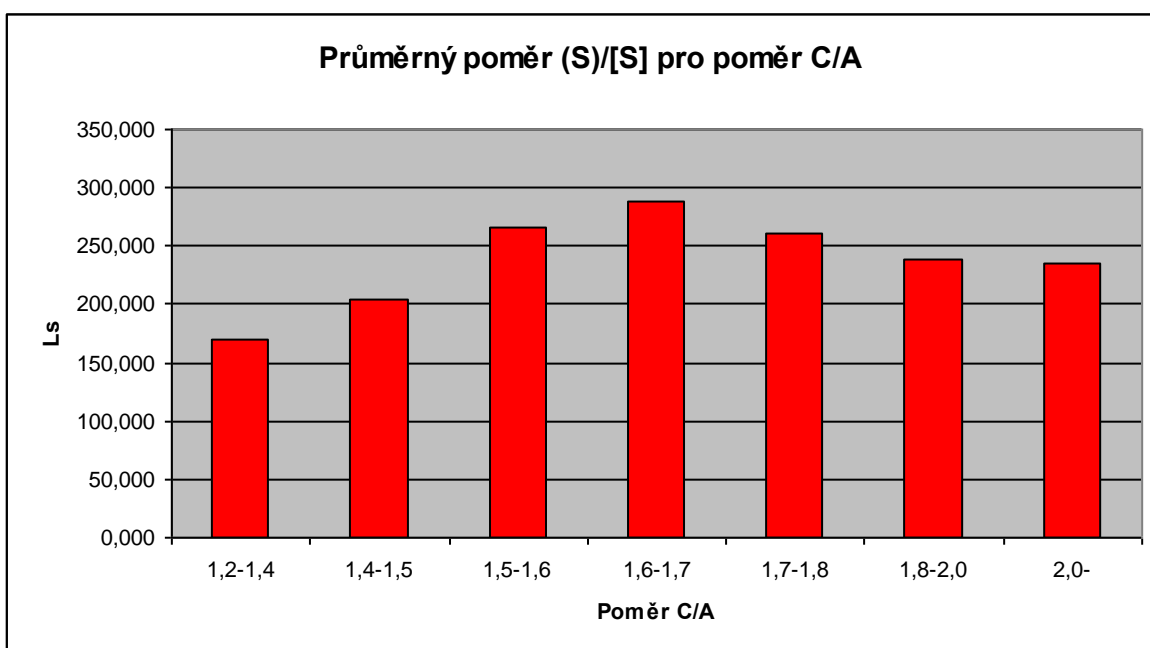
Tabulka 27 Průměrné hodnoty stupně odsíření a rozdělovacího součinitele L_s pro uvedené rozsahy poměru CaO/Al₂O₃

Poměr C/A	Stupeň odsíření. %	L_s , -
1,2-1,4	82,988	177,998
1,4-1,5	84,437	219,584
1,5-1,6	85,988	265,588
1,6-1,7	88,595	288,124
1,7-1,8	86,601	260,679
1,8-2,0	85,586	239,062
2,0-2,2	83,101	205,848

Názornější zobrazení je však patrné ve sloupcových grafech na obrázcích 59 a 60. Na obrázku 59 je zobrazeno jak se mění průměrný stupeň odsíření se změnou poměru C/A. Zatímco pro nižší poměry je odsíření pravděpodobně omezeno sulfidovou kapacitou strusky, při vyšších poměrech je již odsíření omezeno tekutostí strusky.



Obr. 59 Průměrná hodnota stupně odsíření pro uvedené rozsahy poměru $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$



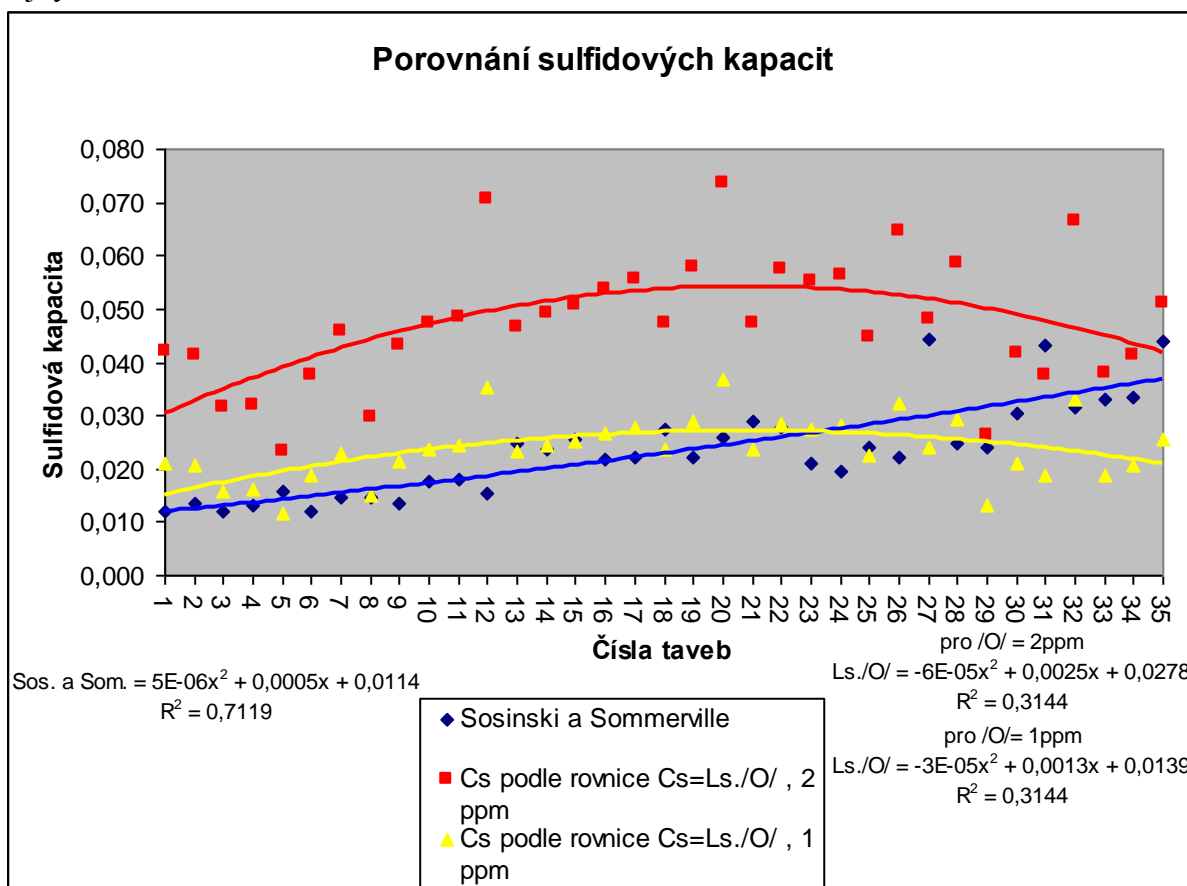
Obr. 60 Průměrná hodnota rozdělovacího součinitele síry Ls pro uvedené rozsahy poměru $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Nejvyššího průměrného odsíření bylo dosaženo při poměru C/A v rozsahu 1,6 až 1,7. Při vyšším poměru už stupeň odsíření klesal. Rovněž nejvyššího poměru obsahu síry mezi struskou a kovem bylo dosaženo v tomto rozsahu. Optimální složení strusky je uvedeno v tabulce 28.

Tabulka 28 Optimální složení strusky pro uvedený technologický tok

CaO, hm. %	SiO ₂ , hm. %	MgO, hm. %	Al ₂ O ₃ , hm. %
52,352+-1	7,302+-1	6,894+-1	31,452+-1

Pro ověření, zda strusky s poměrem C/A do 1,6 byly omezeny svoji sulfidovou kapacitou a zda strusky s poměrem C/A nad 1,7 nevyužili svoji sulfidovou kapacitu, bylo u 5-ti taveb provedeno měření aktivity kyslíku po odplynění. K měření byly použity sondy TSO5 pro měření aktivity od firmy Termosondy Kladno s.r.o a přístroj CELOX. Naměřené aktivity kyslíku byly od 1,4 - 2,4 ppm. Proto byla do rovnice (14) dosazena aktivita kyslíku 2 ppm a vypočtena sulfidová kapacita strusek. Dále byl proveden výpočet optické bazicity a sulfidové kapacity strusek podle Sosinskiho a Sommervilla (rovnice 16 a 15). Tyto hodnoty jsou uvedeny v tabulce 29 (v příloze), kde je seřazeno 35 taveb od nejnižšího poměru C/A po nejvyšší.



Obr. 61 Porovnání vypočtených sulfidových kapacit s naměřenými hodnotami pro 35 taveb

Na obrázku 61 je pro každou tavbu znázorněna teoretická sulfidová kapacita vyplývající ze složení strusky a výpočtu podle Sosinskiho a Sommervilla (modré body). Tyto hodnoty je možno porovnat s hodnotami vypočtenými z rovnice (14) (červené body), kde byly za obsahy síry dosazeny skutečně naměřené hodnoty a za obsah kyslíku byla dosazena průměrná naměřená hodnota 2 ppm. Z obrázku je vidět, že kromě tavby 31 je sulfidová kapacita podle rovnice (14) vždy vyšší než teoretické hodnoty Sosinskiho a Sommervilla. To by znamenalo, že by byla u všech taveb (vyjma tavby 31) překročena teoretická sulfidová kapacita strusky. Proto byl pro každou tavbu proveden výpočet obsahu kyslíku v oceli, který by splňoval vztah uváděný Sosinskim a Sommervillem. Hodnoty jsou uvedeny v tabulce 29 (v příloze). Jak je vidět u taveb s poměrem C/A ve strusce od 1,2 do 1,8 by musel být obsah kyslíku v oceli vždy pod 1,5 ppm a u většiny dokonce pod 1 ppm. U tak nízkého obsahu kyslíku může být chyba měření způsobená použitým přístrojem či metodou. Nicméně dosadíme-li do rovnice (14) za obsah kyslíku 1 ppm (žluté body na obrázku 61) je patrné, že od tavby číslo 25 s poměrem C/A nad 1,75 není plně využita sulfidová kapacita strusek. Z uvedeného lze tedy předpokládat vysokou pravděpodobnost o omezení sulfidové kapacity

strusek při nižším poměru C/A a o omezení tekutostí strusky při vyšších poměrech. Dále lze uvést, že u strusek s poměrem C/A do 1,75 bylo dosaženo termodynamické rovnováhy mezi struskou a kovem. Ukončíme-li tedy struskotvorný režim na pánvové peci dojde při optimálním složení strusky k dosažení termodynamické rovnováhy během 12-ti minut hluboké vakua. Z toho vyplývá, že i při prodloužení doby vakua zůstane obsah síry v kovu konstantní.

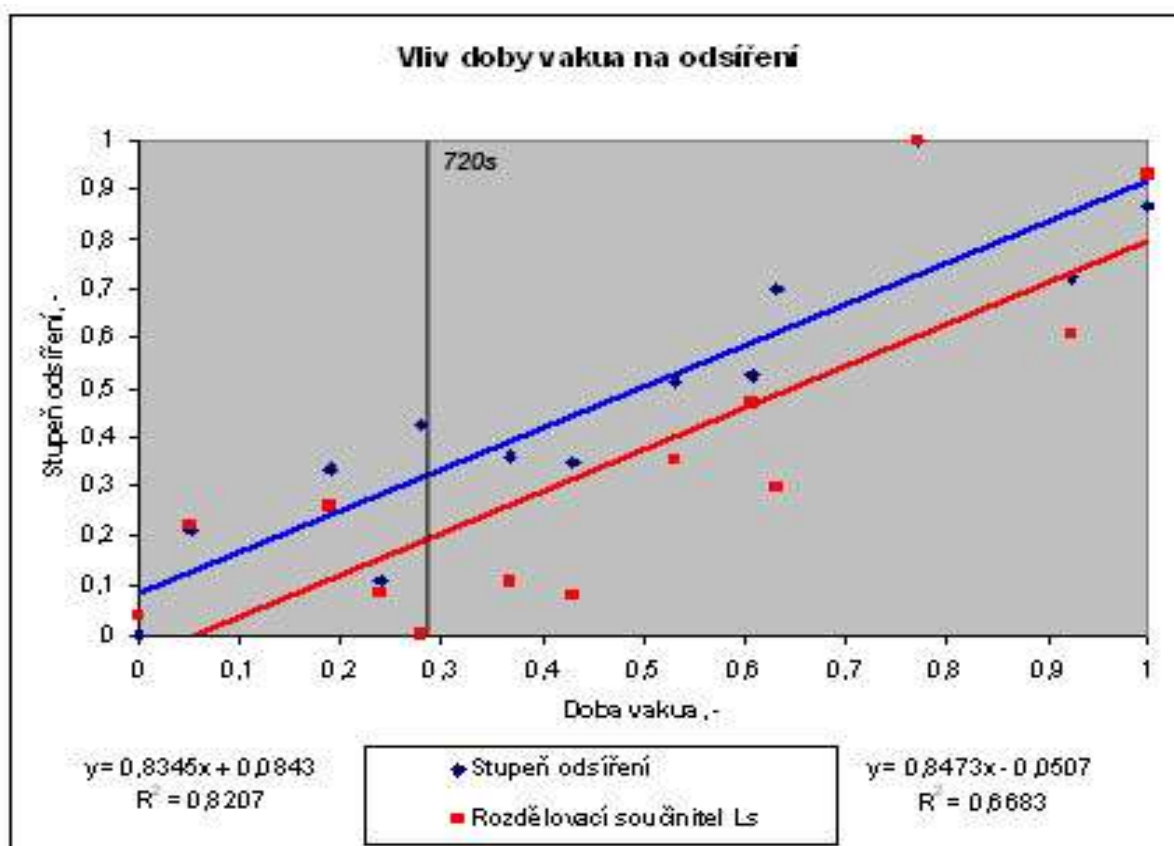
4.3.3 Vliv doby zpracování na proces odsíření

Ke kvantifikaci tohoto vlivu bylo vybráno dalších 13 taveb s úzkým chemickým složením strusek (tabulka 30 v příloze) a s různou dobou odplynění. U těchto taveb byl vypočten stupeň odsíření η z rovnice (12) a rozdělovací součinitel L_s z rovnice (13). Vypočtené hodnoty jsou uvedeny v tabulce 31.

Tabulka 31 Stupeň odsíření η , rozdělovací součinitel L_s a doba hlubokého vakua t_v pro tavby vybrané k stanovení vlivu t_v na odsíření

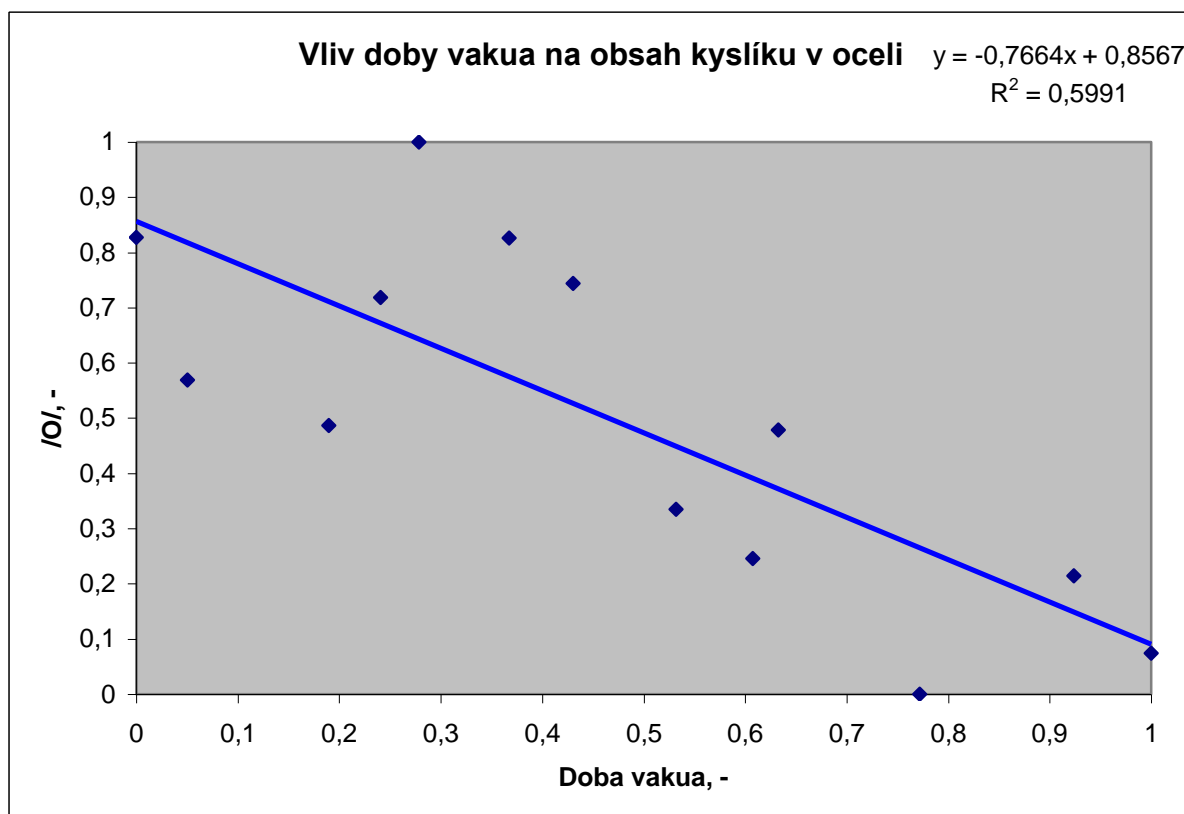
Tavba	Stupeň odsíření η , %	Rozdělovací součinitel L_s , -	Doba vakuování t_v , s
1	77,60	137,9	605
2	80,77	198,0	625
3	82,54	210,9	680
4	79,22	152,5	700
5	83,91	124,6	715
6	82,93	160,0	750
7	82,76	151,0	775
8	85,19	242,5	815
9	85,33	280,9	845
10	87,95	224,0	855
11	92,36	458,3	910
12	88,24	327,5	970
13	90,38	436,0	1000

Tyto hodnoty byly přepočteny na bezrozměrné (tabulka 32 v příloze) a byla vynesena závislost doby odplynění na odsíření.



Obr. 62 Vliv doby hlubokého vakua na odsíření

Z obrázku 62 je patrné, že proces odsíření pokračuje i po 12-ti minutách, respektive po 720-ti sekundách odplynění. Aby mohlo odsíření dále probíhat musí docházet k poklesu obsahu kyslíku v oceli. Proto byl proveden u všech strusek výpočet sulfidové kapacity a obsahu kyslíku podle Sosinskiho a Sommervilla (tabulka 33 v příloze). Obsah kyslíku v oceli byl přepočten na bezrozměrné jednotky a vynesena závislost vlivu doby vakua na obsah kyslíku v oceli (obrázek 63).



Obr. 63 Vliv doby hlubokého vakua na obsah kyslíku v oceli

Obsah kyslíku v oceli klesá i po 12-ti minutách hlubokého vakua bez přidavků dalších dezoxidovadel. Bude-li složení strusky a tedy i její sulfidová kapacita konstantní, musí se podle rovnice (14), s klesajícím obsahem kyslíku v oceli, zvyšovat poměr obsahu síry mezi struskou a kovem. Po 12-ti minutách hlubokého vakua bude docházet k dalšímu poklesu obsahu síry v oceli.

Zavedením nové technologie dojde k prodloužení doby hlubokého vakua na úkor času pro vstřelování plněných profilů a tím bude dosaženo nižšího obsahu síry.

4.3.4 Vliv množství strusky na proces odsíření

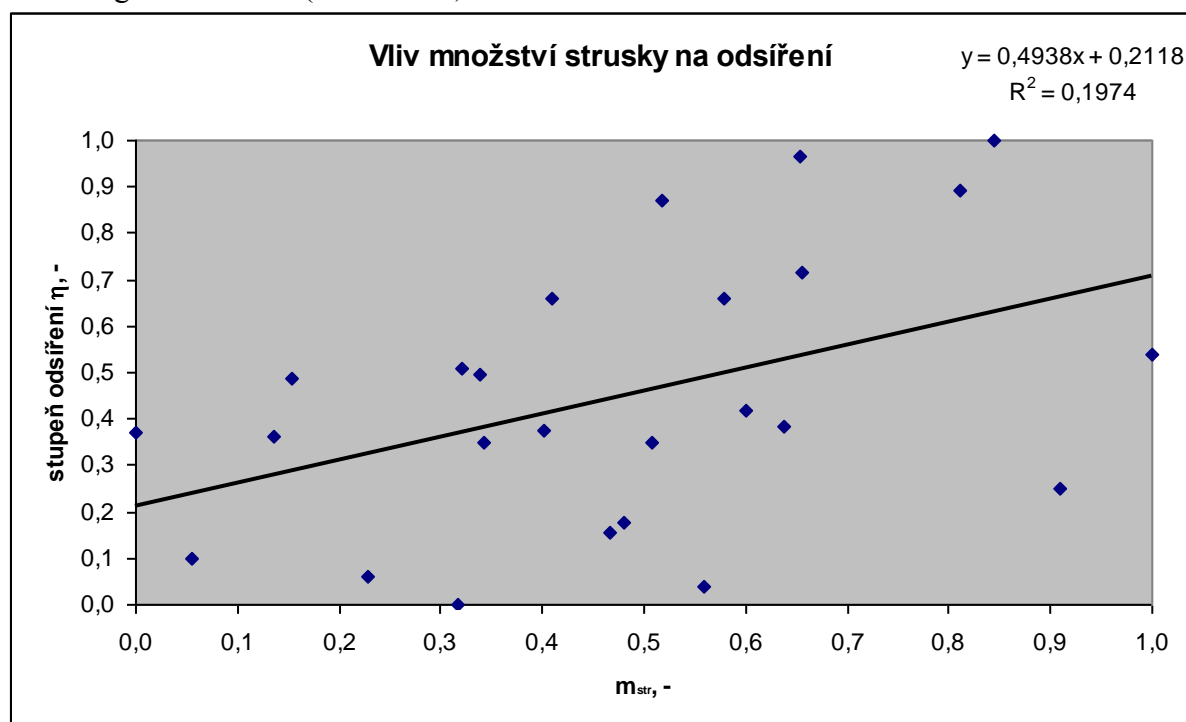
Dalším prostředkem jak snížit obsah síry v oceli je zvýšit množství strusky v pánvi. Objem strusky lze zvyšovat pouze do určité míry, protože při nadměrném množství nemusí být dosaženo dostatečného promíchání strusky s kovem. Jelikož ve vakuu jsou lepší kinetické podmínky než za atmosférického tlaku, je pravděpodobné, že s větším množstvím strusky v pánvi bude obsah síry v kovu nadále klesat, respektive stupeň odsíření se bude zvyšovat.

K posouzení vlivu množství strusky na odsíření bylo vybráno 25 taveb stejné jakosti s úzkým rozptylem chemického složení strusek (tabulka 34 v příloze).

U těchto taveb bylo vypočítáno množství strusky z celkové bilance Al v systému podle rovnice:

$$m_{str} = \frac{(m_{Al} - |Al|) \cdot m_{oc} \cdot \frac{2 \cdot z_{Al} + 3 \cdot z_{O}}{2 \cdot z_{Al}} + m_{ss} \cdot \%_{Al_2O_3}}{(Al_2O_3)} \cdot 100 \quad (36)$$

Potřebné údaje pro výpočet množství strusky jsou uvedeny v tabulce 35 (v příloze). Po vypočtení množství strusky byly tavby seřazeny podle jejího množství. Po přepočtení množství strusky a stupně odsíření na bezrozměrné jednotky (tabulka 36 v příloze) byl sestaven graf závislosti (obrázek 64).



Obr. 64 Vliv doby hlubokého vakua na stupeň odsíření oceli

Z obrázku je patrná silná závislost stupně odsíření na množství strusky a to i když je poměr m_{str}/m_{oc} až 0,03, což představuje 3% hmotnosti oceli. To znamená, že kinetické podmínky ve vakuu umožňují nadále navyšovat množství strusky pro dosažení nižšího obsahu síry v kovu.

4.3.5 Přínos nové technologie na odsíření

Porovnáme-li současnou a novou technologii z hlediska odsíření musíme konstatovat tyto výhody nové technologie:

- při zavedení nové technologie došlo k průměrnému snížení kyslíku na pánvové peci o 10 ppm a to mělo za následek průměrné zvýšení odsíření o 10,47 % v případě použití silikokalcia a o 12,43 % při použití AlCaFe.
- při tvorbě vhodného struskového režimu na pánvové peci LF dojde k dosažení termodynamické rovnováhy mezi struskou a kovem během 12-ti minut hlubokého vakua. U současné technologie dochází při každém přidání vápna či jiných struskotvorných přísad k narušení stavových podmínek a není plně využita sulfidová kapacita strusky.
- prodloužení doby odplynění vede k dalšímu poklesu obsahu kyslíku v oceli (až na neměřitelnou úroveň), což vede k ještě hlubšímu odsíření. U současné technologie je odplynění předčasně ukončeno, aby mohly být nadávkovány plněné profily.
- množství strusky na pánvové peci LF můžeme navýšit do poměru hmotnosti strusky ku hmotnosti oceli až 0,03, protože prodloužená doba odplynění zajistí dostatečné promíchání i tak vysokého množství strusky. Větší objem strusky pojme více škodlivé síry.

4.4 Řízení obsahu vodíku v oceli a posouzení vlivu nové technologie na odvodičení

V současné době se neustále zvyšují požadavky na jakost oceli pro výrobu produktovodů. U oceli jakosti X je velmi důležité dosáhnout nízkého obsahu vodíku. Pro snížení obsahu vodíku v oceli, je zapotřebí zpracovat ocel ve vakuu. Aby byl obsah vodíku co nejnižší, je nutné zařadit vakuování na konci technologického toku.

4.4.1 Predikce obsahu vodíku v oceli při zpracování ve vakuu

Hlavním úkolem řízení obsahu vodíku je stanovení doby potřebné k dosažení požadované úrovně. Za tímto účelem bylo vybráno 10 taveb stejné jakosti 21728, uvedené v tabulce 15, u kterých byl změřen obsah vodíku před a po zpracování.

Do všech taveb bylo při odpichu nasypáno stejné množství dezoxidačních, legujících a struskotvorných přísad. K úspěšnému odvodičení je třeba nejprve zapotřebí stanovit vhodný průtok argonu, který by zajistil potřebnou reakční plochu mezi hladinou oceli a atmosférou. Tento průtok byl stanoven na úrovni 80 litrů za minutu v průběhu odplynění. Všechny tavby byly odplyněny minimálně 700 sekund při tlaku pod 1 milibar. V tabulce 37 je u každé tavby uveden počáteční a konečný obsah vodíku v ppm.

Tabulka 37 Obsah vodíku v oceli před a po zpracování v kesonu

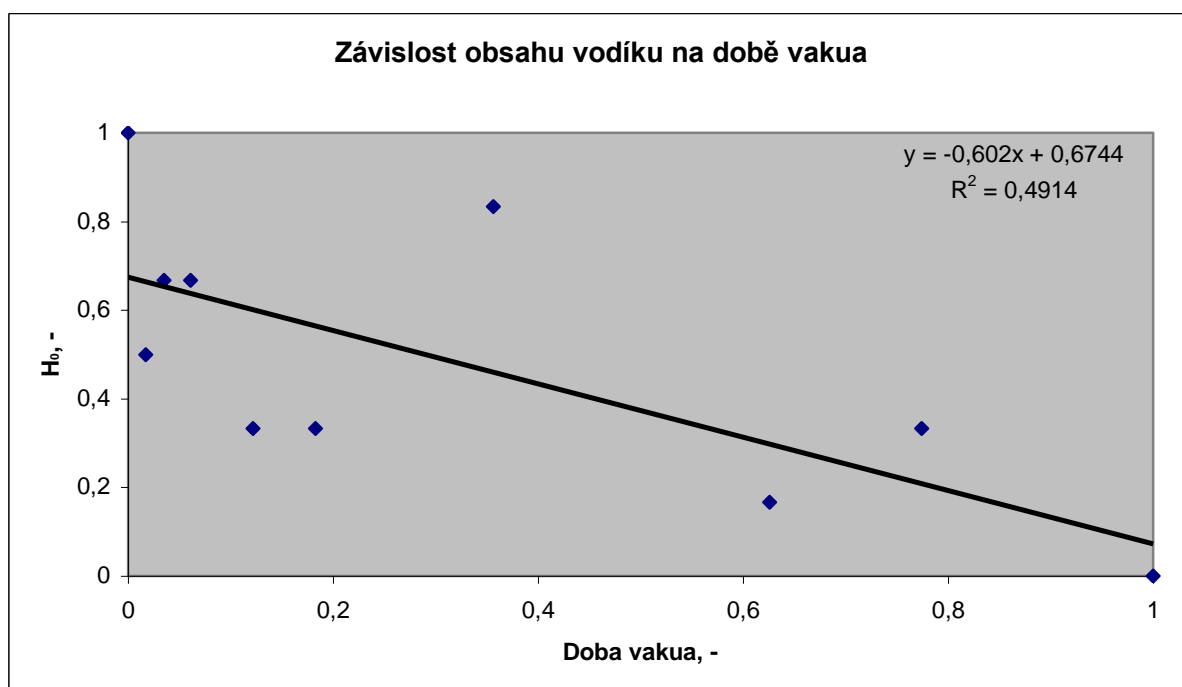
Tavba	H ₀ , ppm	H _K , ppm	ΔH, ppm
I	8	1,1	6,9
II	7,9	1,7	6,2
III	7,8	1,4	6,4
IV	7,8	1,6	6,2
V	8,2	1,3	6,9
VI	7,6	1,2	6,4
VII	8	1,5	6,5
VIII	8	1,5	6,5
IX	8,5	1,3	7,2
X	8,1	1,3	6,8

Jak je vidět počáteční obsah vodíku byl vždy kolem 8 ppm a po odplynění bylo vždy dosaženo úrovně pod 2 ppm. To znamená, že doba 700 sekund stačí pro dosažení úrovně vodíku pod uvedenou hranici. Nicméně, aby bylo možno řídit obsah vodíku i po této době je třeba stanovit závislost obsahu vodíku na době hlubokého vakua. Doba odplynění (t_v) byla u jednotlivých taveb různá a je uvedena v tabulce 38. K hodnocení závislosti obsahu vodíku na době vakua byl jako ukazatel odvodičení vybrán konečný obsah vodíku.

Tabulka 38 Konečný obsah vodíku a doba odplynění v kesonu

Tavba	H _K , ppm	t _v , s
II	1,7	705
III	1,4	715
VIII	1,5	725
VII	1,5	740
IX	1,3	775
V	1,3	810
IV	1,6	910
VI	1,2	1065
X	1,3	1150
I	1,1	1280

Hodnoty uvedené v tabulce byly přepočítány na bezrozměrné (tabulka 39 v příloze) a vyneseny graf závislosti.

**Obr. 65** Závislost konečného obsahu vodíku na době hlubokého vakua

Z obrázku 65 je patrné, že obsah vodíku klesá s dobou hlubokého vakua. Doba odplynění je tedy hlavním faktorem, kterým lze řídit obsah vodíku v oceli. To potvrzují i statistické výsledky vyhodnocené v práci [45], kde se autor zabýval vlivem vybraných faktorů na obsah vodíku v oceli při stejných podmínkách, popřípadě [25, 26, 27].

Chceme-li stanovit jaká doba je potřebná k dosažení požadované úrovně vodíku (v časovém intervalu od 700 do 1280 s) sestavíme rovnici závislosti, kde za konečný obsah vodíku dosadíme hodnoty v jednotkách ppm a dobu hlubokého vakua dosadíme v sekundách. Naměřené hodnoty nejlépe kopíruje exponenciální rovnice:

$$H_K = 2,0941 e^{-0,0005t_v} \quad (37)$$

Dosadíme-li do uvedené rovnice požadovanou hodnotu vodíku, můžeme vypočítat dobu potřebnou k odplynění při standardních podmínkách (průtok argonu, množství oceli, atd.).

4.4.2 Vliv dávkování plněných profilů na obsah vodíku v oceli

K určení vlivu plněných profilů na obsah vodíku byl proveden výběr 20-ti taveb. Hmotnost taveb se pohybovala od 72 do 78 tun. Vybrané tavby byly roztrženy do čtyř skupin po pěti tavnách podle druhu použitých plněných profilů:

1. tavby A1-5 do kterých byl přidáván pouze CaSi profil
2. tavby B1-5 do kterých se mimo CaSi profilu přidával i C (uhlíkový) profil
3. tavby C1-5 do kterých se mimo Ca (vápníkového) profilu přidával i C profil
4. tavby D1-5 do kterých se mimo Ca a C profilu přidával i Ti profil (titanový)

U každé tavby byl změřen obsah vodíku v oceli po odplynění a po dávkování plněných profilů. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulce 40. Tabulka je rozdělena na čtyři části po 5-ti tavnách. V každé části je v šedém řádku uvedena průměrná hodnota vyjadřující vliv 1 kg plněného profilu na nárůst obsahu vodíku v oceli v jednotkách ppm. V prvním sloupci je uvedeno označení jednotlivých taveb. V druhém a třetím sloupci je pak obsah vodíku po odplynění (označen $H_{před\ pr.}$) a po dávkování profilů ($H_{po\ pr.}$). V dalším sloupci je uveden rozdíl těchto naměřených hodnot (ΔH). V následujících třech sloupcích je uvedena hmotnost prosazeného typu profilu. V posledním sloupci je pak uveden vypočtený nárůst vodíku v ppm na kilogram použitého materiálu ($\Delta H/hm.profilu$). U taveb druhé, třetí a čtvrté skupiny bylo do taveb dávkováno více typů plněných profilů. Aby mohl být stanoven vliv pouze jednoho z nich, musel být proveden výpočet rozdílu obsahu vodíku způsobený konkrétním profilem (ΔH_{VYP}). Pro druhou skupinu, zahrnující tavby do kterých bylo dávkováno silikokalcium a uhlíkový plněný profil, byl tento rozdíl vypočten podle rovnice:

$$\Delta H_{VYP} = \Delta H - \phi \Delta H_{CaSi} \cdot m_{CaSi} \quad (38)$$

kde ΔH je skutečně naměřený rozdíl před dávkováním a po dávkování profilů. $\phi \Delta H_{CaSi}$ je průměrný nárůst vodíku na kg CaSi vypočtený z 5-ti taveb první skupiny a m_{CaSi} je hmotnost CaSi v kg. Stejným způsobem byl pak vypočten ΔH_{VYP} pro Ca (třetí skupina) a FeTi (čtvrtá skupina).

Tabulka 40 Obsah vodíku v oceli po odplynění a po dávkování plněných profilů

Tavby pro stanovení závislosti ΔH na kg CaSi	Tavba	$H_{\text{před pr.}}$ ppm	$H_{\text{po pr.}}$ ppm	ΔH ppm	m_C kg	m_{CaSi} kg	m_{Ti} kg	ΔH_{VYP} ppm	$\Delta H/\text{hm.profilu}$ ppm.kg ⁻¹
	A1	2,0	2,4	0,4		33			0,01212
	A2	2,2	2,4	0,2		33			0,00606
	A3	1,8	2,1	0,3		33			0,00909
	A4	1,6	1,8	0,2		33			0,00606
	A5	1,6	1,9	0,3		33			0,00909
Průměr $\phi\Delta H$ na CaSidr.									0,00848
Tavby pro stanovení závislosti ΔH na kg Cdr.	Tavba	$H_{\text{před pr.}}$ ppm	$H_{\text{po pr.}}$ ppm	ΔH ppm	m_C kg	m_{CaSi} kg	m_{Ti} kg	ΔH_{VYP} ppm	$\Delta H/\text{hm.profilu}$ ppm.kg ⁻¹
	B1	1,7	2,1	0,4	16	29		0,15394	0,00962
	B2	1,1	1,5	0,4	19	29		0,15394	0,00810
	B3	1,4	1,8	0,4	14	33		0,12000	0,00857
	B4	1,8	2,3	0,5	9	45		0,11818	0,01313
	B5	1,9	2,3	0,4	12	33		0,12000	0,01000
Průměr $\phi\Delta H$ na Cdr.									0,00989
Tavby pro stanovení závislosti ΔH na kg CaFe	Tavba	$H_{\text{před pr.}}$ ppm	$H_{\text{po pr.}}$ ppm	ΔH ppm	m_C kg	m_{Ca} kg	m_{Ti} kg	ΔH_{VYP} ppm	$\Delta H/\text{hm.profilu}$ ppm.kg ⁻¹
	C1	2,0	2,4	0,4	8	15		0,32092	0,02139
	C2	1,6	2	0,4	17	8		0,23195	0,02899
	C3	1,5	2	0,5	16	15		0,34184	0,02279
	C4	1,5	1,9	0,4	10	15		0,30115	0,02008
	C5	1,6	2,1	0,5	20	12		0,30230	0,02519
Průměr $\phi\Delta H$ na Ca									0,02369
Tavby pro stanovení závislosti ΔH na kg FeTi	Tavba	$H_{\text{před pr.}}$ ppm	$H_{\text{po pr.}}$ ppm	ΔH ppm	m_C kg	m_{Ca} kg	m_{Ti} kg	ΔH_{VYP} ppm	$\Delta H/\text{hm.profilu}$ ppm.kg ⁻¹
	D1	1,5	2,3	0,8	6	20	25	0,26691	0,01068
	D2	1,9	2,5	0,6	15	15	25	0,09639	0,00386
	D3	2,0	2,5	0,5	7	15	25	0,07547	0,00302
	D4	1,9	2,5	0,6	14	15	25	0,10627	0,00425
	D5	1,6	2,2	0,6	16	15	25	0,08650	0,00346
Průměr $\phi\Delta H$ na FeTi									0,00505

Z tabulky je zřejmé, že dávkováním plněných profilů dochází k nárůstu obsahu vodíku v oceli. Porovnáme-li mezi sebou jednotlivé profily můžeme říct, že nárůst obsahu vodíku na kilogram náplně profilu je u Ca téměř třikrát vyšší než u CaSi. Navíc při použití Ca byl nárůst obsahu vodíku vždy minimálně 0,02 ppm na kilogram profilu. Zatímco při použití CaSi byl nárůst maximálně 0,012 ppm na kilogram profilu. Používané profily byly odeslány na stanovení obsahu vody, respektive vodíku v náplni a kovovém obalu. Laboratorní výsledky neprokázaly žádnou vodu ani vodík v náplni. Pouze v kovovém obalu obou profilů byl zjištěn nepatrný obsah vodíku v jednotkách ppm. Stanovení obsahu vodíku v náplni může být zkresleno použitou metodou, která není schopna rozpoznat vodík ve formě hydridů. Předpokládáme-li, že plněné profily neobsahují takové množství vodíku, které by způsobilo naměřený nárůst. Pak můžeme říct, že se vodík dostává do kovu z atmosféry nad lázni. Při dávkování vápničkových profilů dochází k varu lázně a tedy k roztrhávání krycí strusky. To způsobí, že odvoďčená ocel se dostává do kontaktu se vzduchem a tím dochází k rehydrogenaci oceli. Při dávkování čistého Ca je var oceli silnější než při dávkování CaSi a

to vede i k vyššímu nárůstu obsahu vodíku v oceli. Mimo jiné je doba dávkování u Ca delší než u CaSi (z důvodu nižší hustoty)!!!

Průměrný nárůst vodíku na kilogram uhlíkového drátu je téměř stejný jako u CaSi. Můžeme tedy říct, že i uhlíkový profil zvyšuje obsah vodíku v oceli (viz. tabulka 40). Jelikož při dávkování C (uhlíkového) profilu se hladina oceli téměř neotevívá byla provedena zkušební tavba, která by podala jasný důkaz o nárůstu vodíku v oceli po dávkování C profilu. U této tavby byl změřen vodík před a po dávkování C profilu. Zkouška prokázala, že i při dávkování uhlíkového profilu dochází k nárůstu vodíku v oceli.

Poslední zkoumaný profil byl titanový. U tohoto profilu se projevil nejnižší nárůst vodíku na kilogram a to pouze 0,00505 ppm.

4.4.3 Přínos nové technologie na odvodnění

Přínos nové technologie spočívá v:

- prodloužení doby odplynění, což vede k neustálému poklesu obsahu vodíku v oceli. U současné technologie je odplynění předčasně ukončeno, aby mohly být nadávkovány plněné profily.
- ukončení zpracování po odplynění a dosažení nižší úrovně vodíku. V současné technologii dochází dávkováním plněných profilů k nárůstu jeho obsahu.

4.5 Vývoj vměstků na sekundární metalurgii a posouzení vlivu nové technologie na jejich složení

4.5.1 Posouzení vývoje vměstků na sekundární metalurgii

K posouzení vývoje vměstků byly vybrány tři druhy jakostí s interním označením 11378 (konstrukční ocel), 21728 (k výrobě lodních plechů), 31982 (ocel k výrobě produktovodů do kyselého prostředí). Z každé jakosti byly odebrány vzorky oceli u dvou taveb. U první tavby z každé jakosti byly na pánvové peci modifikovány vměstky Al_2O_3 vápníkem a u druhé ne. Vzorky byly označeny číslem tavby a pořadím odběru (viz.níže). Vzorky byly odebrány ze tří jakostí:

I. Pro jakost **11378** byly odebrány vzorky z taveb:

- A1 u které byla provedena modifikace vměstků silikokalcem (CaSi) na pánvové peci LF. Vzorky byly odebrány v těchto částech zpracování:
 1. v závěru zpracování tavby na LF před vstřelením plněného CaSi profilu
 2. po vstřelení plněného CaSi profilu na LF
 3. při nájezdu do hlubokého vakua na ISSM
- 4. po odplynění**
- 5. po modifikaci vápníkem**
- A2 u které nebyla provedena modifikace vměstků silikokalcem (CaSi) na pánvové peci LF. Vzorky byly odebrány v těchto částech zpracování:
 1. v závěru zpracování tavby na LF
 3. při nájezdu do hlubokého vakua na ISSM
- 4. po odplynění**
- 5. po modifikaci vápníkem**

II. Pro jakost **21728** byly odebrány vzorky z taveb:

- B1 u které byla provedena modifikace vměstků silikokalcium (CaSi) na pánvové peci LF. Vzorky byly odebrány v těchto částech zpracování:
 1. v závěru zpracování tavby na LF před vstřelením plněného CaSi profilu
 2. po vstřelení plněného CaSi profilu na LF
 3. při nájezdu do hlubokého vakua na ISSM
 - 4. po odplynění**
 - 5. po modifikaci vápníkem**
- B2 u které nebyla provedena modifikace vměstků silikokalcium (CaSi) na pánvové peci LF. Vzorky byly odebrány v těchto částech zpracování:
 1. v závěru zpracování tavby na LF
 3. při nájezdu do hlubokého vakua na ISSM
 - 4. po odplynění**
 - 5. po modifikaci vápníkem**

III. Pro jakost **31982** byly odebrány vzorky z taveb:

- C1 u které byla provedena modifikace vměstků silikokalcium (CaSi) na pánvové peci LF. Vzorky byly odebrány v těchto částech zpracování:
 1. v závěru zpracování tavby na LF před vstřelením plněného CaSi profilu
 2. po vstřelení plněného CaSi profilu na LF
 3. při nájezdu do hlubokého vakua na ISSM
 - 4. po odplynění**
 - 5. po modifikaci vápníkem**
- C2 u které nebyla provedena modifikace vměstků silikokalcium (CaSi) na pánvové peci LF. Vzorky byly odebrány v těchto částech zpracování:
 1. v závěru zpracování tavby na LF
 3. při nájezdu do hlubokého vakua na ISSM
 - 4. po odplynění**
 - 5. po modifikaci vápníkem**

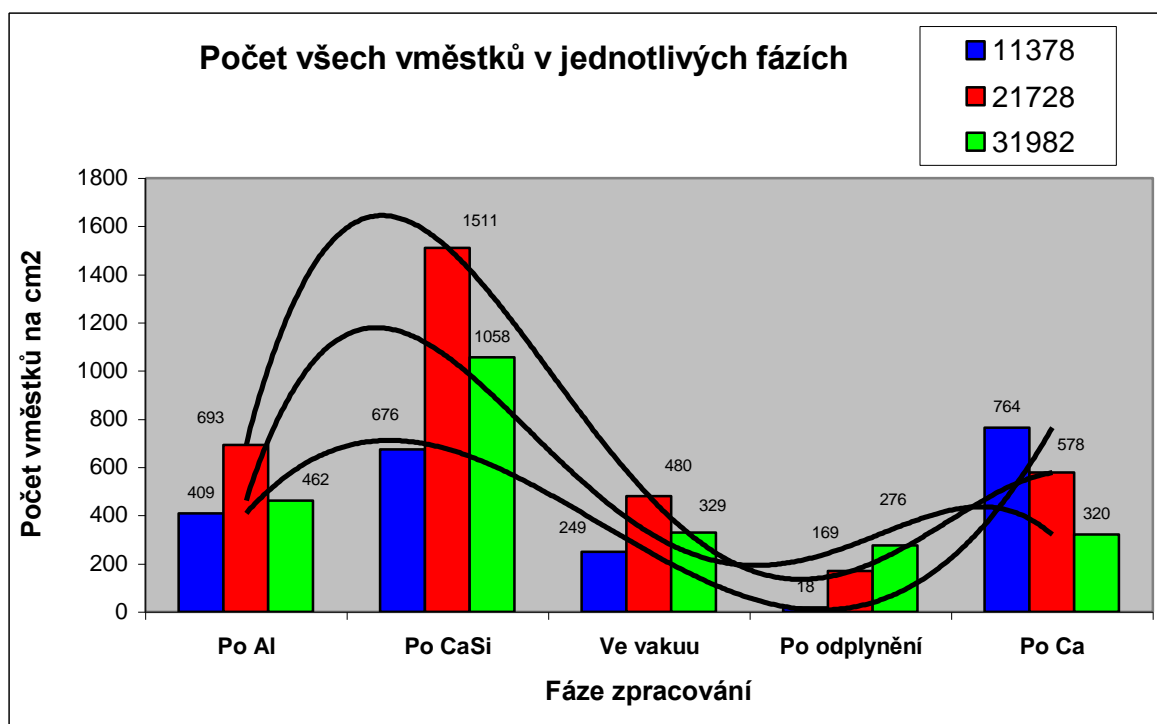
U všech vzorků byla provedena chemická analýza oceli a dále byl stanoven počet vměstků na ploše 1 cm^2 , jejich velikost a v třífázovém $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$ diagramu bylo znázorněno složení jednotlivých vměstků v různých údobích zpracování.

U tučně označených vzorků (to znamená u vzorků č.4 a 5) byl proveden metalografický rozbor vybraných vměstků.

Cílem bylo zjistit jak se mění složení vměstků po modifikaci silikokalcium na pánvové peci LF a následně v průběhu vakuování až do úplného odplynění. Podle autorů práce [29] by měly být všechny vměstky v oceli modifikovány na kalcium alumináty a jejich chemické složení by mělo být přibližně stejné. Metalografický rozbor vměstků, ze vzorků odebraných ihned po odplynění, má potvrdit či vyvrátit toto tvrzení. Metalografický rozbor vměstků ze vzorků odebraných po dávkování plněného vápníkového profilu má zjistit, co se děje s již modifikovanými kalcium aluminátovými vměstky při dalším přidávku vápníku do oceli.

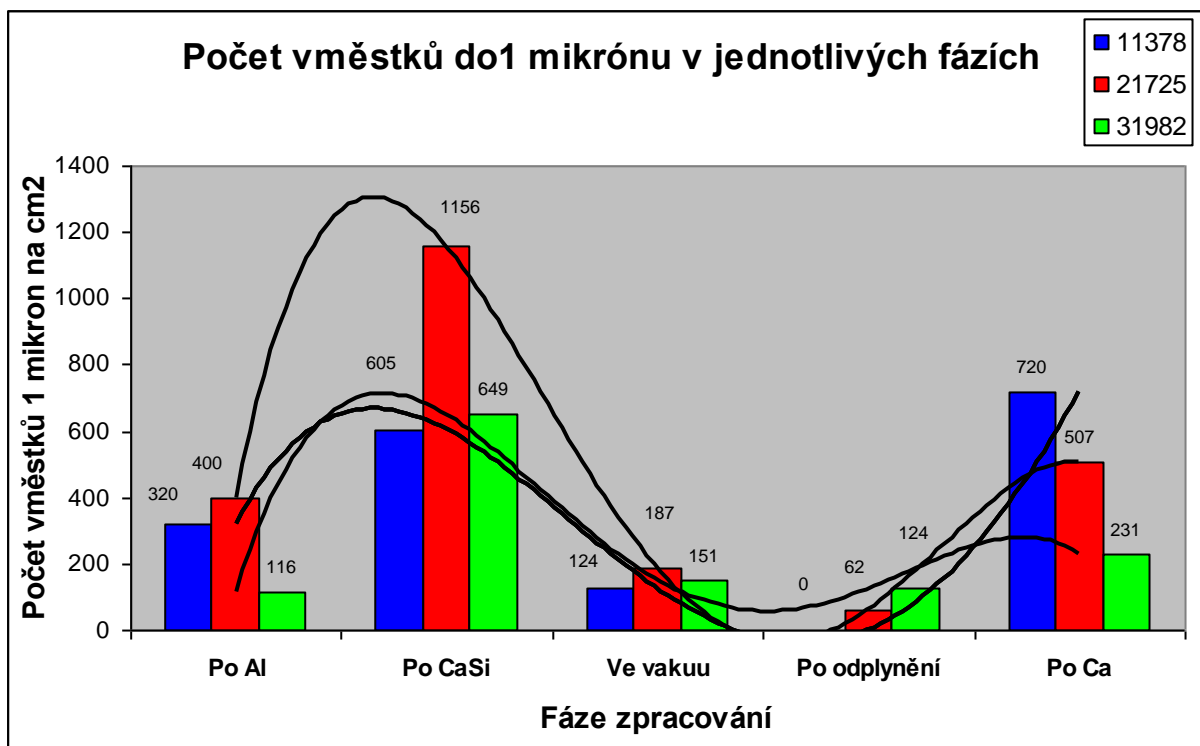
4.5.1.1 Posouzení vměstků podle jejich počtu a velikosti

Nejprve byla sledována změna počtu vměstků v jednotlivých údobích zpracování. A to nejprve u taveb u kterých byla provedena modifikace vměstků silikokalcem na pánvové peci. Pro tuto potřebu byl sestaven sloupcový graf, který je na obrázku 66. Z obrázku je patrné zvýšení počtu vměstků po modifikaci plněným profilem a následně silné snížení jejich počtu při odplynění bez rozdílu zpracované jakosti. Zvýšení počtu vměstků po dávkování silikokalcia si lze vysvětlit snížením aktivity Al_2O_3 v oceli a následnou reakcí kovového hliníku s kyslíkem. Zpracováním ve vakuu dojde k zlepšení kinetických podmínek a modifikované vměstky jsou rychle odstraněny z oceli. Rychlost odstranění vměstků se snižuje s jejich počtem. Nicméně na konci zpracování je vidět, že ve všech případech bylo odstraněno minimálně 73% vměstků.



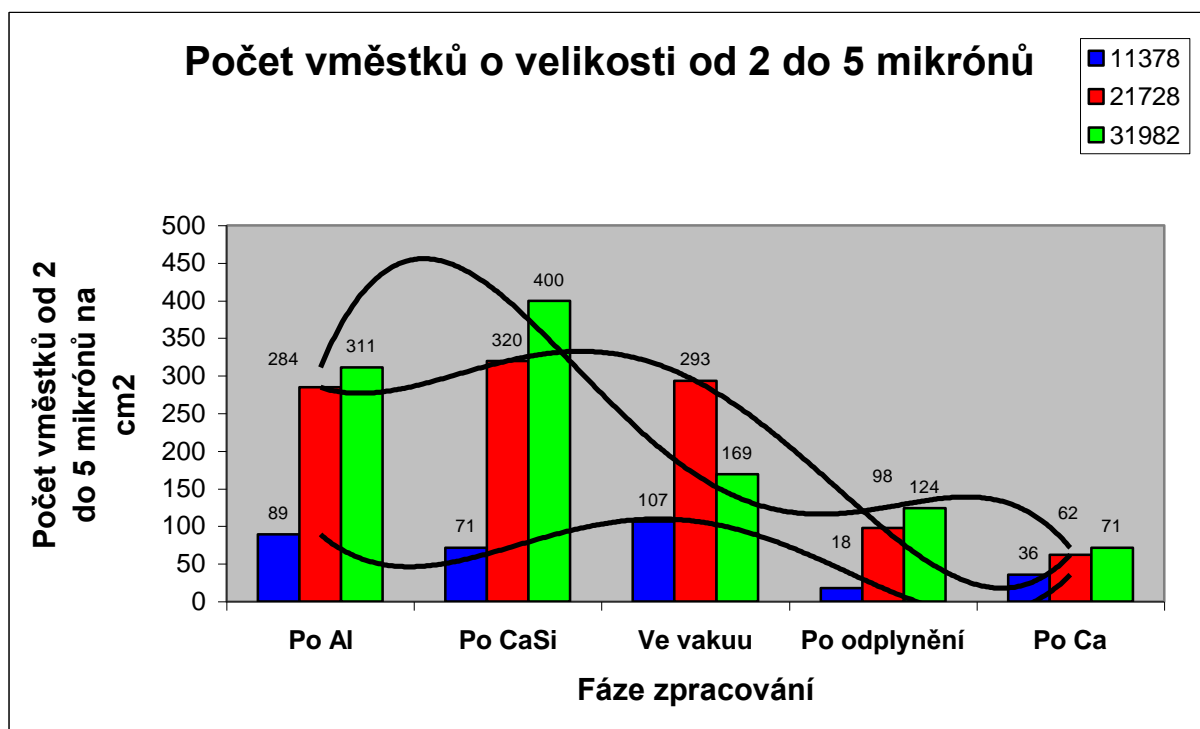
Obr. 66 Počet všech vměstků v průběhu zpracování oceli na sekundární metalurgii

Po dávkování závěrečného vápníku po odplynění došlo ve všech případech k nárůstu počtu vměstků. To by mohlo být způsobeno jako v předchozím případě snížením aktivity Al_2O_3 v oceli a následnou reakcí kovového hliníku s kyslíkem. Vzhledem k tomu, že obsah kyslíku po odplynění je pod 5 ppm, je vznik nových vměstků Al_2O_3 značně omezený. Zároveň je však třeba počítat s odhalením hladiny kovu při vstřelování vápníku. Silně dezoxidovaná ocel se při kontaktu se vzduchem okyslíčí a reaguje s hliníkem v oceli. Takto nově vzniklé vměstky by byly malé z důvodu nízkého obsahu kyslíku v oceli.



Obr. 67 Počet vměstků do velikosti 1 mikrónu v průběhu zpracování oceli na sekundární metalurgii

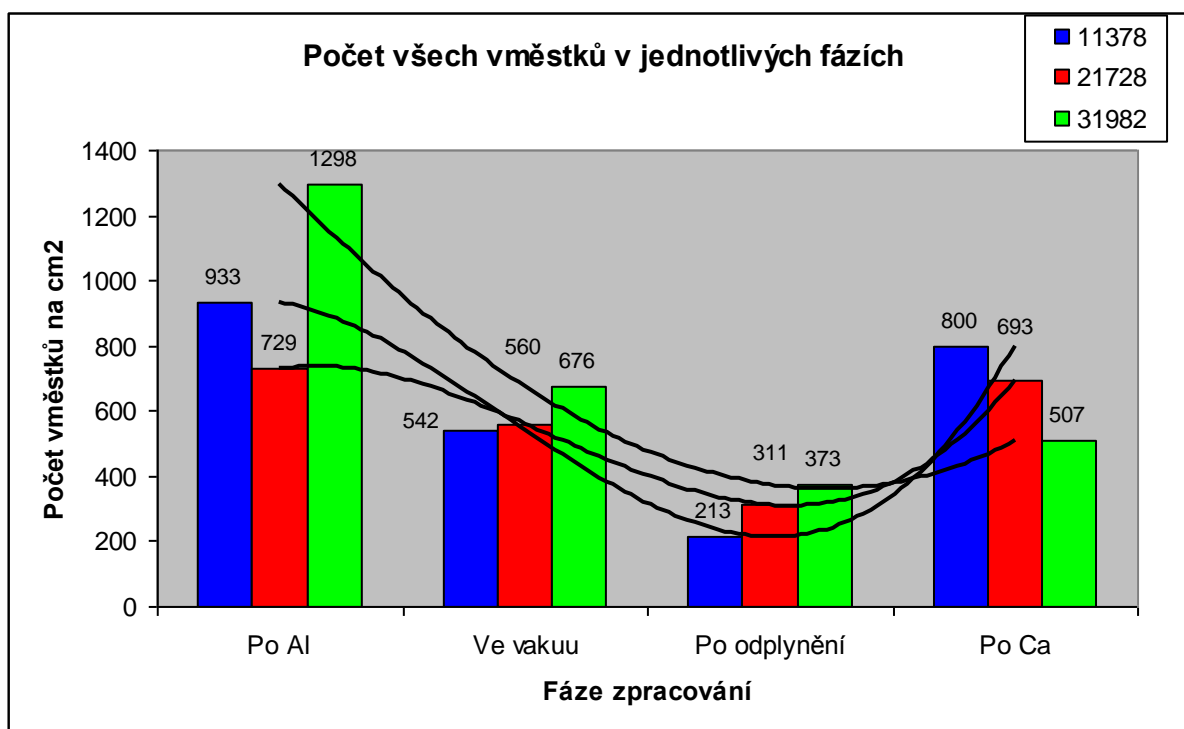
Vývoj počtu vměstků do velikosti 1 mikrónu v jednotlivých obdobích zpracování je opravdu podobný jako u celkového počtu vměstků (obrázek 67). To ukazuje na vznik nových vměstků po dávkování vápníku.



Obr. 68 Počet vměstků o velikosti od 2 do 5 mikrónu v průběhu zpracování oceli na sekundární metalurgii

Počet vměstků o velikosti od 2 do 5 μm se po přidání silikokalcia příliš nezměnil, z čehož vyplývá, že vznik nových vměstků je kompenzován jejich asimilací struskou. Pokles počtu větších vměstků v průběhu odplynění (ve vakuu) je oproti nejmenším vměstkům nevýrazný (u jakosti 11378 se vyskytl dokonce mírný nárůst). Z toho vyplývá, že větší vměstky kromě toho, že z oceli vyplouvají, současně nově vznikají koalescencí a koagulací nejmenších vměstků. K dalšímu snížení jejich počtu dochází až po úplném odplynění. Po dávkování vápníkového profilu už nedochází ke zvýšení počtu velkých vměstků, což dokazuje, že dávkováním vápníku vznikají nové malé vměstky.

Podobný vývoj v počtu vměstků lze pozorovat i při technologickém toku bez modifikace vměstků na pánvové peci (obrázek 69). V průběhu odplynění počet vměstků klesá a po modifikaci vápníkem dochází opět k zvýšení jejich počtu.



Obr. 69 Počet všech vměstků v průběhu zpracování oceli na sekundární metalurgii bez modifikace na pánvové peci

Porovnáme-li tyto dva technologické toky z hlediska odstranění počtu vměstků zjistíme, že průměrné odstranění vměstků v průběhu odplynění je lepší po modifikaci na pánvové peci. To souvisí se ztekucením vměstků po modifikaci. Tekuté vměstky nabývají kapkovitého tvaru a tím se sníží odpor, který klade tavenina proti pohybu vměstků k hladině. Navíc je třeba počítat s tím, že při současné technologii se po odplynění přidává do oceli vápník. Srovnání počtu vměstků pro obě technologie je v tabulce 41.

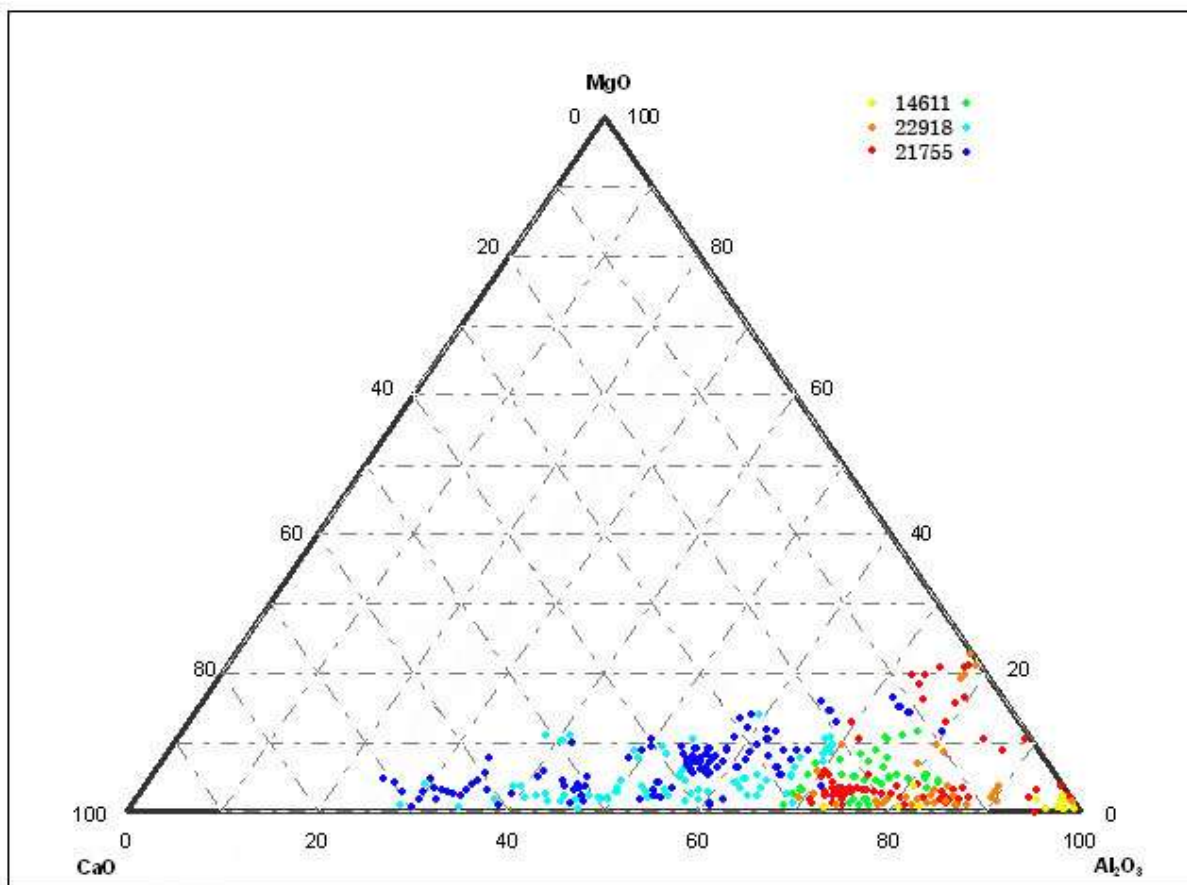
Tabulka 41. Porovnání počtu vměstků mezi novou a současnou technologií

Jakost	Označení tavby	Počet vměstků do 1µm, ks	Počet vměstků o velikosti nad 1µm, ks	Celkový počet vměstků, ks
11378	A1 (nová tech.)	0	18	18
	A2 (současná tech.)	658	142	800
	Rozdíl	-658	-124	-782
21728	B1 (nová tech.)	62	107	169
	B2 (současná tech.)	596	97	693
	Rozdíl	-534	10	-524
31982	C1 (nová tech.)	124	152	276
	C2 (současná tech.)	409	98	507
	Rozdíl	-285	54	-231

Jak je vidět počet vměstků u nové technologie je výrazně nižší. Rozdíl je patrný především ve velikostní skupině do 1µm. Porovnáme-li mezi sebou jednotlivé jakosti můžeme říct, že největší rozdíl v počtu vměstků je vidět u konstrukčních ocelí. Tyto oceli mají, ve srovnání s ostatními druhy ocelí, nejnižší obsah legujících prvků. U těchto ocelí není rovněž vysoký požadavek na obsah fosforu v oceli, což umožňuje omezit překysličení tavby v konvertoru. Aby bylo možno jednoznačně říct, že po modifikaci vměstků na pánvové peci dochází ke ztekucení vměstků je potřeba analyzovat jejich chemické složení.

4.5.1.2 Posouzení vměstků podle chemického složení

U první zkoušky z každé tavby byly nalezeny vměstky na bázi Al_2O_3 s částečným obsahem MgO a CaO (tabulka 42 v příloze). Tato oblast je znázorněna žlutými, oranžovými a červenými body v třífázovém diagramu na obrázku 70. U tří modifikovaných taveb došlo k očekávanému nárůstu obsahu CaO ve vměstcích, což je v souladu s pracemi mnoha autorů [28, 32, 34]. Obsah MgO ve vměstcích se téměř nezměnil a obsah CaO narostl z 0 až 30 hm% na 10 až 70 hm% (tabulka 43 v příloze). Vměstky po modifikaci jsou znázorněny zelenými, tyrkysovými a modrými body. U jakosti 31982 (tavba C2) je vidět, že modifikace vměstků neproběhla, tak úspěšně jako u dalších dvou jakostí. To je pravděpodobně způsobeno přísnějším požadavkem na obsah fosforu a tedy vyšším překysličením tavby. Horší ztekucení všech vměstků mělo za následek nižší odstranění vměstků u této jakosti (tabulka 41). Proto je třeba konstatovat, že u těchto jakostí musí být dávka silikokalcia zvýšena. Nicméně i při horší modifikaci došlo k snížení počtu vměstků u nové technologie.



Obr. 70 Třífázový diagram Al_2O_3 -CaO-MgO. Oblast nalezených vměstků před (žlutá, oranžová, červená) a po dávkování CaSi (zelená, tyrkysová, modrá)

Další vzorky byly odebrány v průběhu odplynění. Jejich chemické složení je uvedeno v tabulce 44 (v příloze). Zatímco po přidání silikokalcia bylo chemické složení vměstků velice rozptýlené, při zpracování ve vakuu dochází k zhuštění oblasti.

V průběhu následujícího odplynění již nedošlo k výrazné změně chemického složení vměstků, ale jenom k snížení jejich počtu. Z důvodu dobré kinetiky při zpracování ve vakuu a z důvodu nedostatku kyslíku nad lázní již nedošlo k vzniku nových vměstků, ale pouze ke koagulaci, respektive koalescenci již vzniklých vměstků a k následnému odstranění z oceli. Chemické složení vměstků po odplynění je uvedeno v tabulce 45.

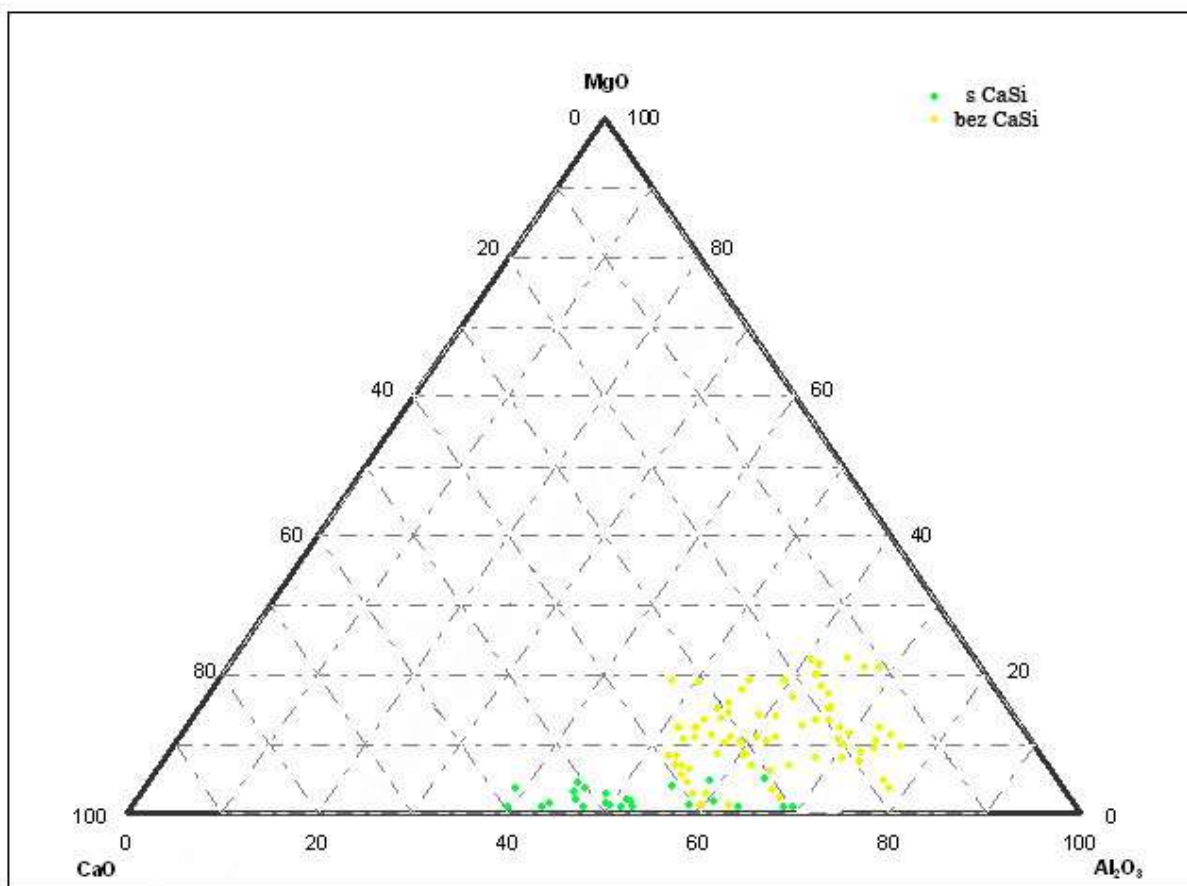
Tabulka 45 Chemické složení vměstků modifikovaných CaSi po odplynění (vzorek (4))

A1(4)		MgO, hm. %	Al_2O_3 , hm. %	SiO_2 , hm. %	CaO, hm. %
Průměrné sl.		1,51	43,24	3,17	52,08
Rozmezí	Min	1,18	42,86	3,15	51,39
	max	1,84	43,62	3,19	52,76
B1(4)		MgO, hm. %	Al_2O_3 , hm. %	SiO_2 , hm. %	CaO, hm. %
Průměrné sl.		1,79	59,21	2,86	36,55
Rozmezí	Min	0,65	51,51	1,04	28,05
	max	4,79	67,74	4,59	46,24
C1(4)		MgO, hm. %	Al_2O_3 , hm. %	SiO_2 , hm. %	CaO, hm. %
Průměrné sl.		2,99	46,46	2,36	48,19
Rozmezí	Min	0,90	38,10	1,41	34,54
	max	5,48	55,77	4,24	58,57

Tabulka 46 Chemické složení vměstků po odplynění bez CaSi (vzorek (4))

A2(4)		MgO, hm. %	Al ₂ O ₃ , hm. %	SiO ₂ , hm. %	CaO, hm. %
Průměrné sl.		10,51	54,49	3,68	31,31
Rozmezí	Min	0,33	38,49	0,99	10,81
	max	23,09	78,34	8,28	52,16
B2(4)		MgO, hm. %	Al ₂ O ₃ , hm. %	SiO ₂ , hm. %	CaO, hm. %
Průměrné sl.		9,04	61,38	5,95	24,33
Rozmezí	Min	0,88	37,46	0,49	12,77
	max	17,30	75,27	31,40	50,56
C2(4)		MgO, hm. %	Al ₂ O ₃ , hm. %	SiO ₂ , hm. %	CaO, hm. %
Průměrné sl.		10,36	55,74	2,28	31,62
Rozmezí	Min	1,42	46,65	0,47	11,83
	max	24,35	66,88	6,32	49,23

Při porovnání dvou technologických toků můžeme vidět, že v případě modifikace silikokalcem na pánvové peci je oblast chemického složení vměstků posunuta více na stranu CaO (30 až 60 hm.%) a většina vměstků je v oblasti ocelářských teplot tekutá – zelené body na obrázku 71. V této oblasti vznikají vměstky typu CaO.Al₂O₃, 12CaO.7Al₂O₃ až 3CaO.Al₂O₃. Ve druhém případě, bez modifikace CaSi, obsahují vměstky méně CaO (10 až 50 hm.%). Chemické složení těchto vměstků je uvedeno v tabulce 46. Vměstky tohoto chemického složení mají vysoké teploty tání a to 1600 až 1850 °C a odpovídají sloučeninám CaO.6Al₂O₃, až CaO.2Al₂O₃ až CaO.Al₂O₃ se zvýšeným obsahem MgO – viz žluté body na obrázku 71.

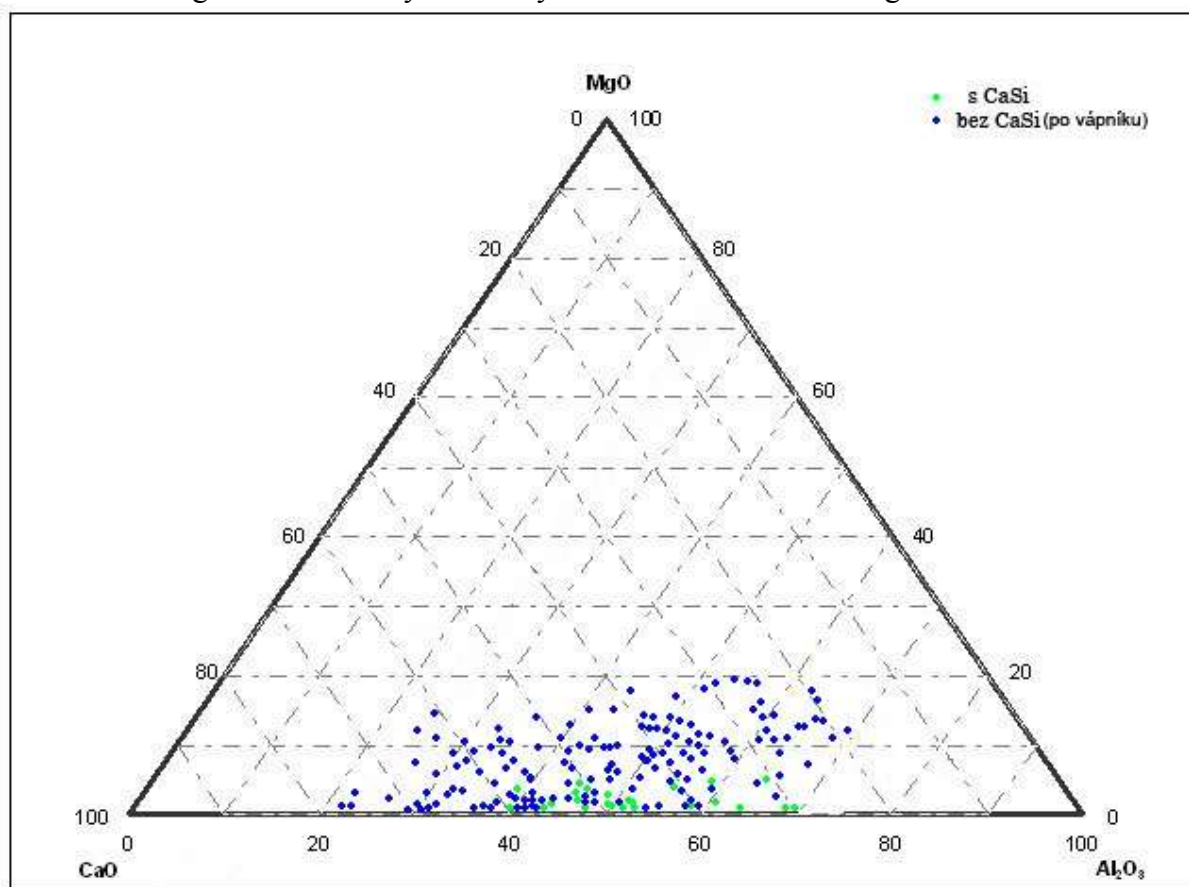
**Obr. 71** Třífázový diagram Al₂O₃-CaO-SiO₂. Oblast nalezených vměstků po odplynění při použití CaSi (zelené body) a bez CaSi (žluté body)

U současné technologie (bez silikokalcia na pánvové peci LF) se po odplynění vměstky modifikují vápníkem. Po modifikaci dojde k zvětšení rozptylu chemického složení a k navýšení obsahu CaO ve vměstcích na 18 až 78 hm.%. Chemické složení je uvedeno v tabulce 47.

Tabulka 47 Chemické složení vměstků po vápníku u taveb bez CaSi (vzorek (5))

A2(5)		MgO, hm.%	Al ₂ O ₃ , hm.%	SiO ₂ , hm.%	CaO, hm.%
Průměrné sl.		8,91	52,30	4,35	34,44
Rozmezí	Min	0,16	36,67	2,19	19,81
	max	19,29	71,70	9,47	54,44
B2(5)		MgO, hm.%	Al ₂ O ₃ , hm.%	SiO ₂ , hm.%	CaO, hm.%
Průměrné sl.		10,28	39,85	4,53	45,34
Rozmezí	Min	0,78	19,86	0,53	18,26
	max	18,84	62,99	15,83	77,88
C2(5)		MgO, hm.%	Al ₂ O ₃ , hm.%	SiO ₂ , hm.%	CaO, hm.%
Průměrné sl.		6,38	32,79	2,65	58,19
Rozmezí	Min	0,69	17,07	0,64	32,71
	max	19,54	53,96	7,96	78,99

Po modifikaci vápníkem se průměrný obsah MgO sice snížil, ale při srovnání s tavnými, které byly zpracovány novou technologií je jeho obsah podstatně vyšší. Rozptyl MgO v jednotlivých vměstcích je patrný z obrázku 72, kde jsou modrými body znázorněny nalezené vměstky ve vzorcích po dávkování vápníku. Pro srovnání obou metod jsou do třířázového diagramu zakresleny i vměstky nalezené u nové technologie.

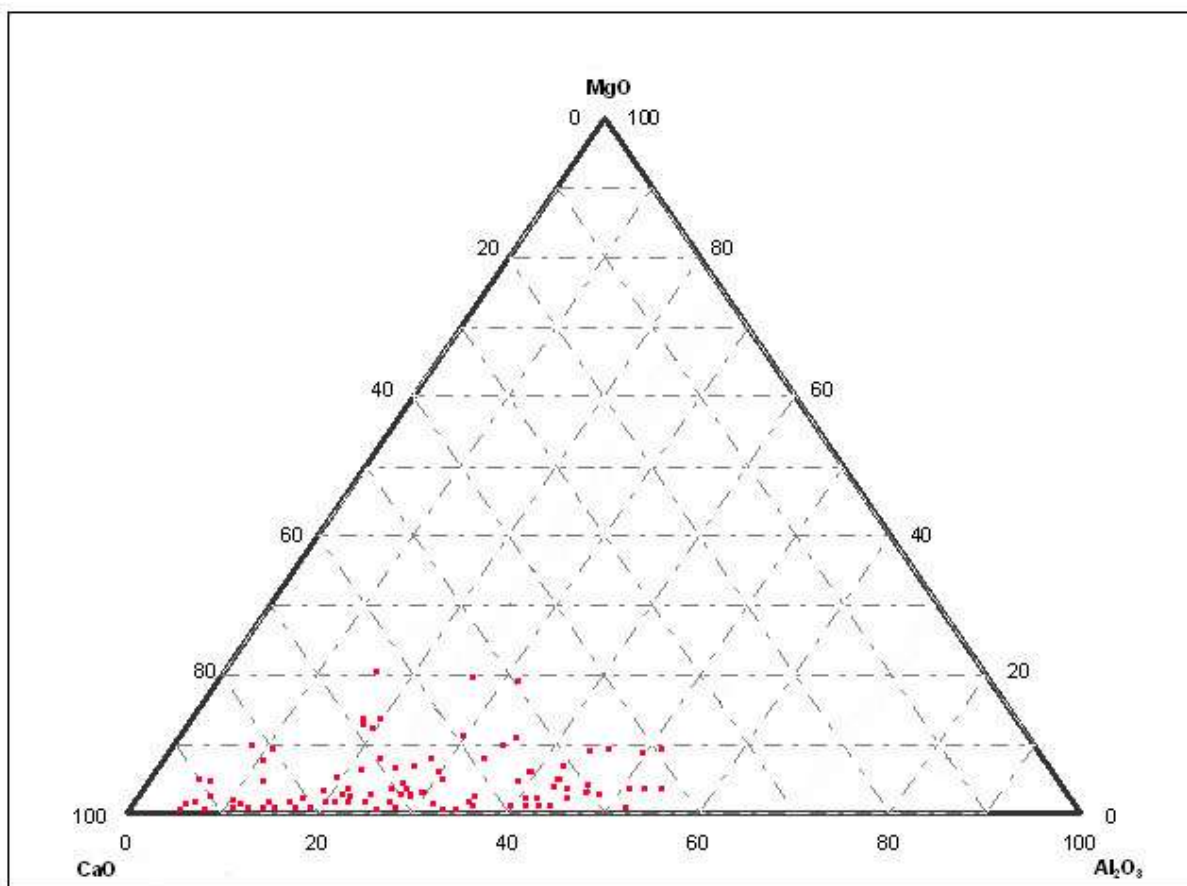


Obr. 72 Třířázový diagram Al₂O₃-CaO-SiO₂. Oblast nalezených vměstků po modifikaci vápníkem u taveb bez CaSi (modré body) a po odplynění při použití CaSi (zelené body)

Profil plněný vápníkem byl nadávkován i do taveb modifikovaných na pánvové peci LF. Po jeho nadávkování došlo opět k většímu rozptýlu ve složení vměstků.

Tabulka 48 Chemické složení vměstků po dávkování vápníku (vzorek (5))

A1(5)		MgO, hm. %	Al ₂ O ₃ , hm. %	SiO ₂ , hm. %	CaO, hm. %
Průměrné sl.		5,64	22,71	3,34	68,48
Rozmezí	Min	0,00	5,58	0,02	40,60
	max	20,91	44,51	7,25	91,43
B1(5)		MgO, hm. %	Al ₂ O ₃ , hm. %	SiO ₂ , hm. %	CaO, hm. %
Průměrné sl.		2,69	21,35	3,26	72,77
Rozmezí	Min	0,00	6,71	0,30	40,68
	max	13,72	49,94	9,21	91,50
C1(5)		MgO, hm. %	Al ₂ O ₃ , hm. %	SiO ₂ , hm. %	CaO, hm. %
Průměrné sl.		5,60	16,59	1,92	76,23
Rozmezí	Min	0,00	6,37	0,00	46,92
	max	19,08	46,28	4,81	92,27



Obr. 73 Třífázový diagram Al₂O₃-CaO-SiO₂. Oblast nalezených vměstků po dávkování Ca u taveb s modifikací na LF

Obsah CaO se posunul z rozmezí 30-60 hm. % na 40-92 hm. %. Tato oblast odpovídá složení 12CaO.7Al₂O₃, 3CaO.Al₂O₃ a CaO+3CaO.Al₂O₃.

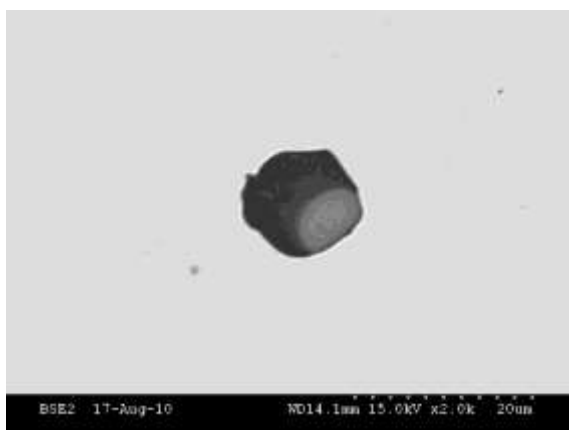
4.5.2 Metalografický rozbor

V minulé kapitole bylo hodnoceno průměrné chemické složení vměstků. V této kapitole bude věnována pozornost homogenitě a tvaru vměstků v jednotlivých údobích zpracování.

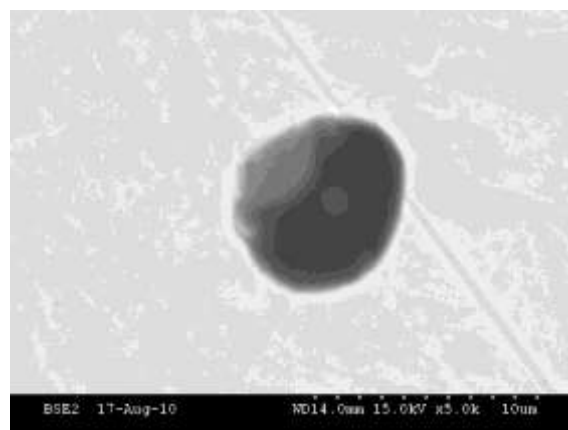
V první odebrané zkoušce byly u všech taveb nalezeny vměstky, které byly tvořeny spinelem $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MgO}$ nebo čistým Al_2O_3 . Jejich chemické složení je uvedeno v tabulce 42 (v příloze). Tyto vměstky mají tvar obdélníku, popřípadě nepravidelného mnohaúhelníku.

Po nadávkování silikokalcia dochází k tvorbě dvoufázových vměstků. Tmavé jádro je tvořeno spinelem $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MgO}$ a obal fází $x\text{CaO}\cdot y\text{Al}_2\text{O}_3$. Rozptýl CaO a Al_2O_3 v jednotlivých vměstcích je po nadávkování silikokalcia značný (viz. tabulka 43 v příloze). Chemické složení vměstků ukazuje na to, že některé vměstky jsou při teplotě zpracování tekuté a některé tuhé. V průběhu odplynění dochází k vyplouvání vměstků z oceli a k jejich asimilaci struskou. Než ovšem dojde k vyplutí vměstku z oceli může dojít ke kolizi s jiným nebo obdobným typem vměstku a k jejich vzájemné reakci. Po jejich vzájemné reakci vznikají homogenní či heterogenní vměstky. Po odplynění byly v oceli nalezeny dva základní typy vměstků. Většina nalezených vměstků ve vzorcích č.4 (dále (4)) odpovídají prvnímu typu.

První typ (I.typ) vměstku se skládá z homogenní fáze jejíž typické složení odpovídá oblasti $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ či $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$. U některých vměstků však dochází na okraji k precipitaci samostatné fáze CaS . Tyto vměstky jsou znázorněny na obrázcích 74 a 75.



Obr. 74 Vměstek z A1(4) po odplynění



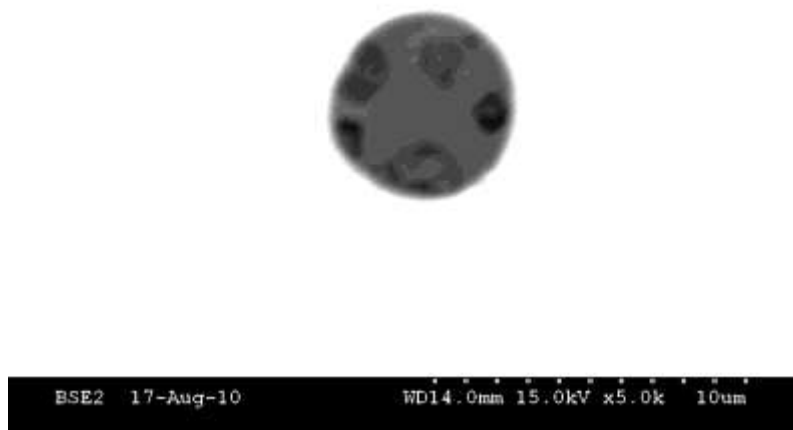
Obr. 75 Vměstek z B1(4) po odplynění

Chemické složení zobrazených vměstků je uvedeno v tabulce 49. Tmavá fáze ve vměstku A1(4) představuje tekutou oblast $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ a ve vměstku B1(4) tekutou oblast $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$. Světlá fáze je v obou případech CaS . U vměstku B1(4) je vidět, že CaS precipituje na více místech. Proto je i v tmavé oblasti zaznamenán malý obsah CaS (viz. tabulka 49).

Tabulka 49 Chemické složení nalezených vměstků po odplynění oceli u taveb A1

A1(4) I.typ	MgO, hm.%	Al_2O_3 , hm.%	SiO_2 , hm.%	CaO, hm.%	CaS, hm.%
Tmavá fáze	1,29	45,82	2,16	50,72	0,00
Světlá fáze	0,00	0,00	0,00	3,10	96,90
Průměrné sl.	0,72	14,15	1,84	75,84	7,44
B1(4) I.typ	MgO, hm.%	Al_2O_3 , hm.%	SiO_2 , hm.%	CaO, hm.%	CaS, hm.%
Tmavá fáze	1,86	31,29	3,40	61,16	2,30
Světlá fáze	0,00	5,05	0,94	4,45	89,56
Průměrné sl.	1,80	30,22	3,07	55,55	9,37

Druhý typ vměstku byl nalezen ve vzorku u tavby C1 a je označen jako C1(4) II.typ. Ukázka tohoto vměstku je na obrázku 76.



Obr. 76 Heterogenní vměstek z C1(4) po odplynění

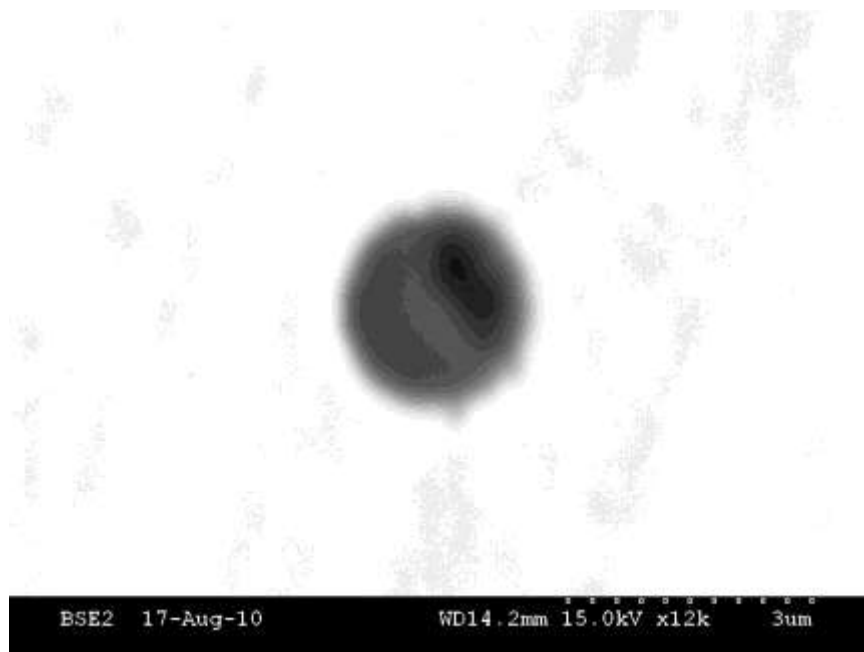
Jak je vidět vměstek je heterogenní, ale jeho tvar je kulatý. Kulatý tvar je způsoben tekutým obalem. Bodovou analýzou bylo zjištěno chemické složení jednotlivých fází. Tmavé fáze jsou z 80 hm.% tvořeny oxidem Al_2O_3 . Ve zbytku tmavých částí bylo identifikováno MgO do 17 hm.% a malé množství SiO_2 a CaO . Chemické složení světlé části se nachází v oblasti uvedené v tabulce 50.

Tabulka 50 Chemické složení světlé fáze vměstku ze vzorku C1(4)

C1(4) II.typ		MgO, hm.%	Al_2O_3, hm.%	SiO_2, hm.%	CaO, hm.%
Průměrné složení		0,7	38,8	2,3	58,2
Rozmezí	Min	0,6	24,4	1,9	55,7
	max	0,8	40,1	5,6	73,0

Ve světlé fázi nebylo nalezeno téměř žádné MgO . Proto můžeme z třífázového diagramu určit teplotu tavení světlé části. Ta odpovídá teplotě tavení okolo 1600°C . Teplota zpracování oceli je mezi $1550\text{--}1650^\circ\text{C}$. To znamená, že fáze není zcela tekutá, ale ani tuhá a proto nedochází k tvorbě homogenní tekuté fáze. Mechanismus tvorby tohoto vměstku je takový, že dochází postupně k vzájemné reakci vměstků s tuhým spinelovým jádrem a ty vytvoří jeden komplexní heterogenní vměstek s obalem $\text{x CaO.y Al}_2\text{O}_3$ a mnoha spinelovými fázemi. Počet vměstků druhého typu je ve srovnání s vměstky prvního typu minimální.

Není-li na pánvové peci provedena modifikace vměstků vápníkem, obsahují nalezené vměstky více MgO a to až 23 hm.%. To by znamenalo, že vměstky nejsou tekuté a mají ostrohranný tvar. Přesto nebyl v odplyněné oceli nalezen jediný ostrohranný vměstek. Typický příklad vměstku nalezeného po odplynění je na obrázku 77.



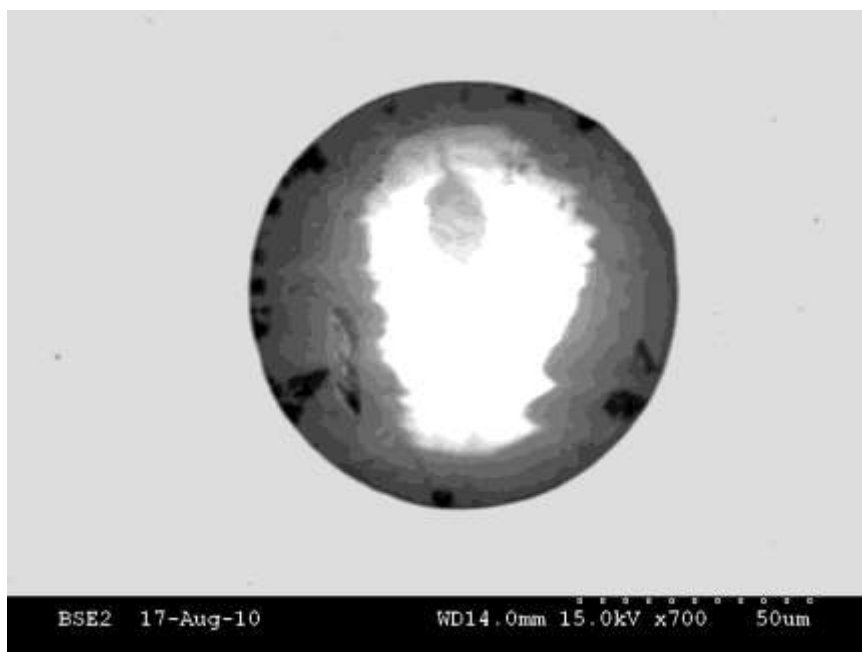
Obr. 77 Heterogenní vměstek z C2(4) po odplynění

Na tomto heterogenním vměstku jsou patrné dvě fáze, které mají různé chemické složení. Tmavá část je tvořena spinelem $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ s malým obsahem SiO_2 . Tato fáze je obalena tekutou fází $x\text{CaO} \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z\text{MgO} \cdot w\text{SiO}_2$. V tabulce 51 je uvedeno chemické složení jednotlivých fází.

Tabulka 51 Chemické složení jednotlivých fází vměstku ze vzorku C2(4)

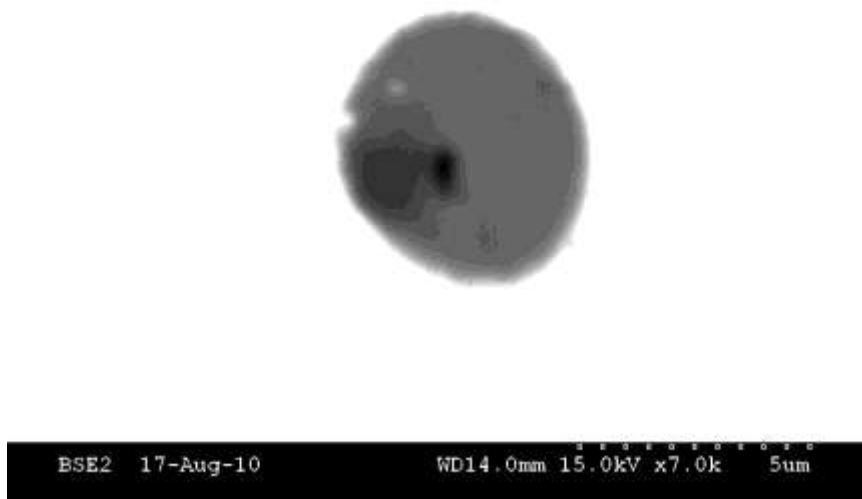
C2(4)	MgO, hm.%	Al₂O₃, hm.%	SiO₂, hm.%	CaO, hm.%
Tmavá fáze	23,44	70,87	4,53	1,16
Světlá fáze	6,82	43,57	6,00	43,62
Průměrné sl.	15,42	59,29	5,80	19,49

Ačkoli nebyl do tavby dávkován žádný vápníkem plněný profil, došlo přesto ke vzniku tekutého vměstku. Pravděpodobný mechanismus vzniku tohoto vměstku lze určit z chemického složení jednotlivých fází. Při dezoxidaci dochází ke vzniku spinelového jádra. Díky výborným kinetickým podmínkám ve vakuu je vměstek dopraven na rozhraní struskakov. Tento vměstek je však velmi špatně smáčitelný struskou [48] a proto nedojde k jeho zachycení ve strusce. Nicméně vměstek na svém povrchu zachytí část strusky se kterou přechází zpět do kovu. Tento proces se může opakovat dokud není vměstek pohlcen struskou. Souběžně s tímto dějem může dojít ke koagulaci a koalescenci s dalšími vměstky a k vzniku větších vměstků. Větší vměstek s více spinelovými fázemi je na obrázku 78.



Obr. 78 Heterogenní vměstek z B2(4) po odplynění

Po závěrečné modifikaci vápníkem dochází k snížení procentuelního obsahu MgO a SiO_2 na úkor zvětšení tekuté fáze $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. MgO je však stále přítomno ve spinelové fázi, která tvoří jádro vměstku. Názorný příklad takového vměstku je na obrázku 79.



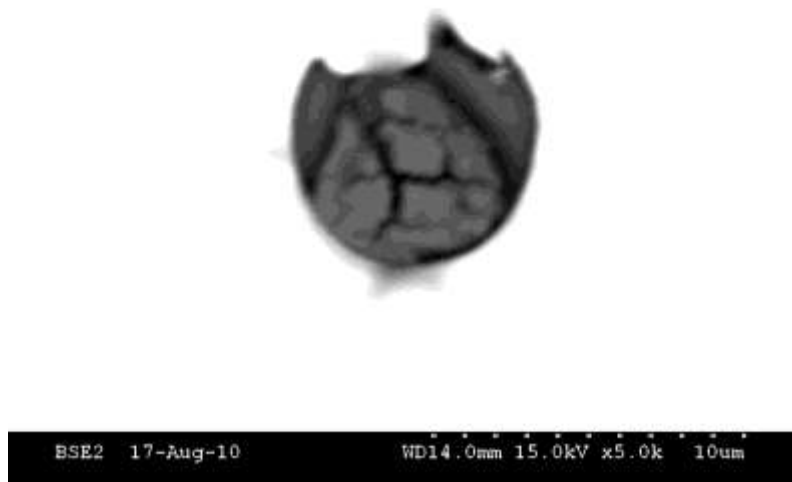
Obr. 79 Heterogenní vměstek z A2(5) po modifikaci vápníkem

Po porovnání obou technologií můžeme konstatovat, že v obou případech dochází k vzniku tekutých vměstků. U současné technologie (bez CaSi) se u většiny vměstků našlo spinelové jádro. V nově navrhované technologii byla většina vměstků homogenních a na povrchu některých vměstků došlo k precipitaci fáze CaS.

Ačkoli bylo u nové technologie dosaženo požadovaného chemického složení vměstků již po odplynění, bylo třeba zjistit jak se změni morfologie vměstků po dávkování vápníku. Vápník se u některých druhů jakostí leguje, aby byly zajištěny požadované mechanické

vlastnosti oceli. Zajištění mechanických vlastností je spojeno se vznikem CaS při tuhnutí na úkor vměstků FeS a MnS.

Dávkování vápníku vedlo k zvýšení počtu vměstků v oceli a jejich chemické složení odpovídá oblasti $\text{CaO}+3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$. Počet vměstků velikosti od 2 do 5 μm už neroste. Přesto byly v oceli nalezeny vměstky o této velikosti. Jejich typický představitel je na obrázku 80.



Obr. 80 Vměstek z A1(5) po modifikaci vápníkem

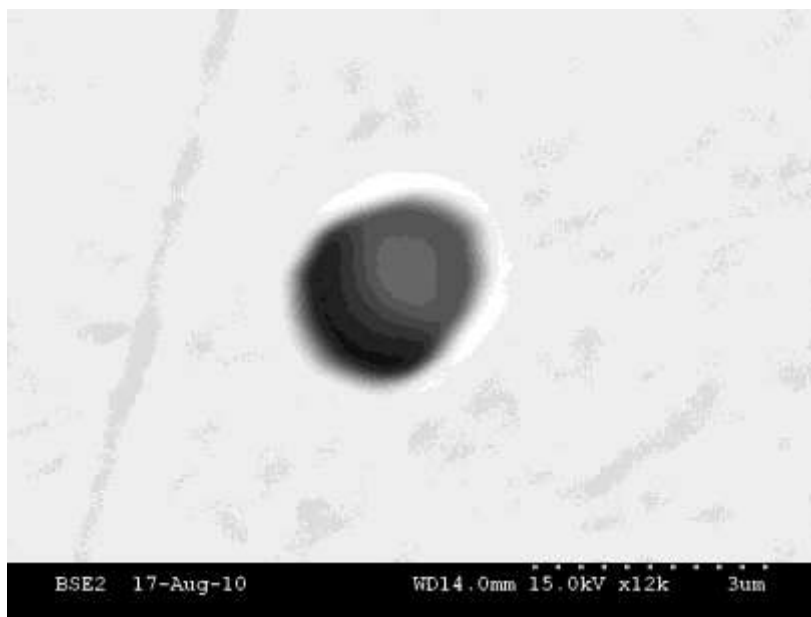
Podle velikosti vmětku je možno usoudit, že nalezený vměstek byl v oceli již před dávkováním vápníku. Po dávkování vápníku došlo k přesycení vmětku oxidem CaO a k precipitaci samostatné fáze na jeho povrchu. Chemické složení vmětku je uvedeno v tabulce 52.

Tabulka 52 Chemické složení jednotlivých fází vmětku ze vzorku A1(5)

A1(5)	MgO, hm. %	Al₂O₃, hm. %	SiO₂, hm. %	CaO, hm. %
Tmavší fáze	1,50	31,58	5,66	61,27
Světlá fáze	1,57	1,52	0,56	96,35
Průměrné sl.	1,55	5,95	1,05	91,45

Nalezený vměstek vysvětluje zaznamenaný nárůst CaO ve vměstcích, ale nevysvětluje nárůst jejich počtu.

Druhý nalezený typ vměstku je na obrázku 81.



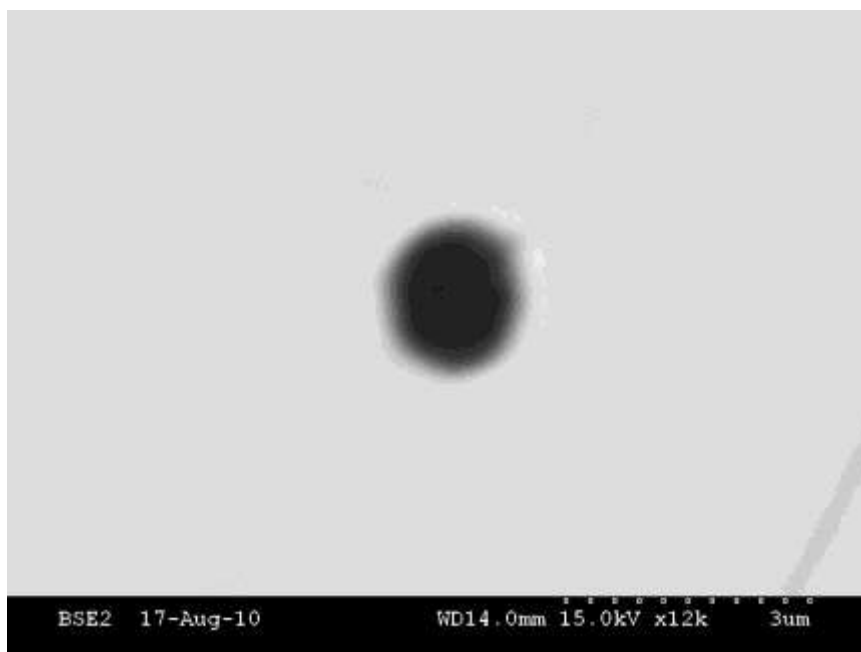
Obr. 81 Vměstek z B1(5) po modifikaci vápníkem

Na tomto vměstku jsou patrné dvě oblasti. První oblast obsahuje homogenní fázi $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ odpovídající fázi nalezené ve vzorcích před dávkováním vápníku. Její přesné chemické složení je uvedeno v tabulce 53. Na povrchu této fáze precipitovala fáze CaS . Celkové množství CaS ve vměstku je vyšší než tomu bylo před dávkováním vápníku.

Tabulka 53 Chemické složení jednotlivých fází vměstku ze vzorku B1(5)

B1(5)	MgO, hm. %	Al_2O_3 , hm. %	SiO_2 , hm. %	CaO, hm. %	CaS, hm. %
Tmavá fáze	1,50	31,58	5,66	61,27	0,00
Světlá fáze	0,34	0,30	0,05	0,22	99,09
Průměrné sl.	1,10	25,17	3,47	51,07	19,19

Z chemického složení vměstku vyplývá, že v silně dezoxidované oceli reaguje vstřelený vápník se sírou a dochází k vzniku CaS na povrchu již existujících vměstků. To sice nevysvětluje nárůst počtu vměstků po dávkování vápníku, ale ukazuje to na vznik fáze CaS v oceli. Tato fáze nebude nukleovat samostatně, ale je možné, že dojde k její nukleaci na povrchu menších vměstků, které nebyly před dávkováním vápníku patrné ani pod mikroskopem. Tomuto tvrzení odpovídá i velikost nalezených vměstků. Stejně tak může dojít k modifikaci těchto nepatrných vměstků a vzniku vměstku uvedeného na obrázku 82.



Obr. 82 Vměstek z A1(5) (2) po modifikaci vápníkem

Na vměstku je patrná pouze jedna fáze a její chemické složení je uvedeno v tabulce 54.

Tabulka 54 Chemické složení jednotlivých fází vměstku ze vzorku A1(5)

A1(5)	MgO, hm. %	Al ₂ O ₃ , hm. %	SiO ₂ , hm. %	CaO, hm. %	CaS, hm. %
Průměrné sl.	1,56	10,51	1,55	85,30	1,08

Další možností jak může dojít k vzniku nových vměstků je negativní vliv varu vápníku a reoxidace oceli v průběhu dávkování způsobená odhalením hladiny kovu. Po dávkování vápníku skutečně dochází k nárůstu kyslíku v oceli a to v průměru o 1 ppm. Tento kyslík by mohl reagovat s rozpuštěným hliníkem v kovu a došlo by k vzniku nových Al₂O₃ vměstků. Nicméně takto vzniklé vměstky by musely být ihned modifikovány, protože chemické složení vměstků je posunuto na stranu CaO.

4.5.4 Přínos nové technologie na složení vměstků

Přínos nové technologie spočívá v:

- modifikaci vměstků na pánvové peci. To zajišťuje tyto výhody:
 - . nižší počet vměstků na konci zpracování
 - . užší rozptyl chemického složení vměstků
 - . lepší homogenitu vměstků
- prodloužení doby odplynění, což vede k snížení obsahu vměstků
- ukončení zpracování po odplynění a zabránění vzniku nových vměstků. V současné technologii dochází dávkováním plněných profilů po odplynění k vzniku nových vměstků.

5. PŘÍNOS DISERTAČNÍ PRÁCE PRO TEORII A PRAXI

Předložená disertační práce, respektive její experimentální část se zabývá vlivem technologie dezoxidace na čistotu oceli. Hlavní změny v technologii dezoxidace spočívají v dávkování silikokalcia před zpracováním oceli ve vakuu a k vypuštění fáze dávkování vápníku po odplynění. Čistota oceli je posuzována ze tří hledisek a to obsah síry, obsah vodíku a množství vměstků. Přínos nového způsobu dezoxidace je uveden v kapitolách 4.3.5, 4.4.3 a 4.5.3. Zde jsou v následujících bodech shrnuty nejpodstatnější rozdíly obou technologií:

1. Na základě porovnání taveb vyráběných oběma způsoby technologie dezoxidace bylo zjištěno, že dávkování silikokalcia na pánvové peci LF prokazatelně snižuje obsah kyslíku v oceli, což vede k nižšímu konečnému obsahu síry v oceli.
2. Stanovením závislosti stupně odsíření na jednotlivých parametrech strusky bylo stanoveno optimální složení a množství pánvové strusky, které zajistí odsíření až 88%.
3. Analýzou vodíku po odplynění byla stanovena závislost obsahu vodíku v oceli na době hlubokého vakua po 12-ti minutách.
4. Měřením obsahu vodíku v oceli po odplynění a po dávkování plněných profilů byl prokázán negativní vliv plněných profilů na obsah vodíku v oceli.
5. Stanovením počtu vměstků v tavebních vzorcích u obou technologií bylo prokázáno, že dávkování silikokalcia na pánvové peci LF vede k výraznému snížení počtu vměstků, což je spojeno s jejich ztekucením a tedy zlepšením podmínek pro vyplouvání a asimilaci struskou.
6. Metalografickým rozbořem nalezených vměstků bylo dokázáno, že po dávkování silikokalcia na pánvové peci LF jsou vměstky dostatečně modifikovány a dávkování vápníku po odplynění není zapotřebí.

Aplikací výsledků této disertační práce v praxi ocelárny došlo k výraznému zvýšení provozní jistoty při dosahování obsahu síry pod 20 ppm, obsahu vodíku pod 1,5 ppm a minimalizaci počtu vměstků v tekuté oceli před jejím plynulým odléváním.

6. LITERATURA

- [1] KARBOWNICZEK, M., KAWECKA-CEBULA, E., PYTEL, K., REICHEL, J., Model of desulphurization of steel melts in ladles – deoxidation and slag formers calculation, *Steel Research*, 2003, roč. 74, č.10, s. 610-616
- [2] HAYAKAWA, H., HASEGAVA, M., Sulphide capacities of CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO slags, *Steel Research*, 2006, vol. 71, č.1, s. 14-20
- [3] SOSINSKI, D. J., SOMMERVILE, I. D., The composition and temperature dependence of the sulfide capacity of metallurgical slags, *Metallurgical Transactions B*, 1986, s. 331-337
- [4] GANTNER, A., JUNGREITHMEIER, A., FELBERBAUER, W., Steel desulphurisation by fluized lime – Operational and quality results, *EOSC 2006 - SESSION 9 - SECONDARY METALLURGY*, 2006, s. 305-336
- [5] POSCH, W., PRESSLINGER, H., MAYR, M., KLEPP, K. O., HIEBLER, H., Steel desulphurisation and sulphur bonding in solidified ladle slags, *Steel Research*, 2003, vol. 74, č.2, s. 91-98
- [6] CARTER, P. T., MACFARLANE, T. G., Thermodynamics of slag system, *Journal of the iron and steel institute*, 1957, roč. 185, č.1, s. 54-61
- [7] SHARMA R. A., RICHARDSON, F. D., Activities in lime-alumina melts, *Journal of the iron and steel institute*, 1961, roč.198, č.8, s. 386-390
- [8] ABRAHAM, K. P., RICHARDSON, F. D., Sulphide capacities of silicate melts, *Journal of the iron and steel institute*, 1960, roč.196, č.11, s. 313-317
- [9] STEINMETZ, E., SCHELER, P. R., Kinetics of mass transfer during nitrogen injection in industrial Fe-Cr-Ni-Mo melts, *Steel Research*, 1987, vol. 58, č.7, s. 310-317
- [10] LACHMUND, H., XIE, Y., HARSTE. K., Thermodynamics and kinetic aspects of the desulphurisation reaction in secondary metallurgy, *Steel Research*, 2001, vol. 72, č.11+12, s. 452-459
- [11] TAKAHASHI, D., KAMO, M., KUROSE, Y., NOMURA, H., Deep steel desulphurisation technology in ladle furnace at KSC, *Ironmaking and steelmaking*, 2003, vol. 30, č.2, s. 116-118
- [12] JAUHOAINEN, A., JONSSON, L., JONSSON, P., ERIKSSON, S., The influence of stirring method on hydrogen removal during ladle, *Steel research int.*, 2002, vol. 73, č.3, s. 82-90
- [13] JONSSON, P., JONSSON, L., A model of gas-stirred ladle, *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 1995, vol. 24, č.3, s. 194-196

-
- [14] JONSSON, L., JONSSON, P.G., Modeling of fluid flow conditions around the slag/metal interface in a gas-stirred ladle, *ISIJ international*, Vol. 36, no. 1-6 (1996), s.1127-1134
 - [15] ALEXIS,J., JONSSON, P., A model of an inductively-stirred ladle, *Scandinavian journal of metallurgy*, Vol. 26, no. 1, suppl. 1 (1997) ; 9900341-č, s.48-54
 - [16] ALEXIS,J., JONSSON, P., JONSSON, L., A model of an induction-stirred ladle accounting for slag and surface deformation, *ISIJ international*, Vol. 39, no. 5 a 6 1999, s.1127-1134
 - [17] HALLBERG, M., UNDVALL, P., JONSSON, P., JONSSON, L., Sulphur and hydrogen refining during vacuum degassing – a new concept for process control, *Stahl und Eisen*, Vol. 125, no.5 (2005), s.39-48
 - [18] CHEN, M., WANG, N., YONGKUAN, Y., GENG, J., XIONG, K., Optimal mixing effect of LF bottom-blown stirring by two nozzles, *Steel research int.*, 2007, vol. 78, č.6, s. 468-472
 - [19] MUKHOPADHYAY, A., GRALD, E.W., DHANASEKHARAN, K., SARKAR, S., SANYAL, J., Detailed modeling of gas flow in liquid steel“ bubble size distribution and voidage calculation, *Steel research int.*, 2005, vol. 76, č.1, s. 22-32
 - [20] KRISHNAKUMAR, K., BALLAL, B., Effect of vacuum on mixing behaviour in a ladle – watermodel study, *ISIJ international*, Vol. 39, no. 11 (1999), s.1120-1124
 - [21] CATANA, C., GOTSIS, V.S., DOURDOUNIS, E., ANGELOPOULOS, G.N., PAPAMANTELLOS, D.C., MAVROMMATIS, K., Process metallurgical evalution and application of very fine bubbling technology, *Steel research*, 2002, vol. 73, no. 12 s. 513-521
 - [22] HSIAO, T., LEHNER, T., KJELLBERG, B., Fluid flow in ladles – experimental results, *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 1980, vol. 9, s. 105-110
 - [23] WEI, J., YU, N., Mathematical modelling of decarburisation and degassing during vacuum circulation refining process of molten steel: mathematical modelling of the process, *Steel research*, 2002, vol. 73, no. 4, s. 135-142
 - [24] DA SILVA, C.A., DA SILVA, I.A., DE CASTRO, E.M., SESHADRI, V., PERIM, C.A., FILHO, G.A.V., Fluid flow and mixing charcterics in RH degasser of Companhia Siderúrgica de Tubarao, and influence of bottom gas injection and nozzle blockage through physical modelling study, *Ironmaking and steelmaking*, 2004, vol. 31, č.1, s. 37-42
 - [25] CIGASOV, D. N., SAFIGULLINA, M. S., SARYCEV, A. F., SARYCEV, B. A. Prognorizovanie ostatocnogo soderzaniya vodoroda v chromonikelmolybdenovoj stali posle vakuumnoj obrabotki, *Bjull. ntei. Cern. metallurg*, 2007, č.9, s.46-47
 - [26] KLEIMT, B., CAPPEL, J., HOFFMANN, J., Dynami process models for on-line observation of the vakuum tank degassing process, *Rev. Metallurgia*, 2003, vol. 100, č.6, s. 583-593

-
- [27] COTCHEN J. K., Recent vacuum degassing facility design and results, *AISTech*, 2005 Proceedings, 2005, vol. 1, s. 823-830
- [28] HERRERA A KOL., Modification of Al_2O_3 inclusion in medium carbon steels by AlCaFe , *Ironmaking and steelmaking*, 2006, vol. 33, č.1, s. 45-50
- [29] STENEHOLM, K., ANDERSSON, M., NZOTTA, M., JONSSON, P., Effect of top slag composition on inclusion characteristics during vacuum degassing of tool steel, *Steel research int.*, 2007, vol. 78, č.7, s. 522-530
- [30] ALMCRANTZ, M., ANDERSSON, M., JONSSON, P., Determination of inclusion characteristic in the ASEA-SKF process using the modified spark-induced OES technique as a complement in studying the influence of top slag composition, *Steel research int.*, 2005, vol. 76, č.6, s. 624-634
- [31] STENEHOLM, K., ANDERSSON, M., JONSSON, P., Change of inclusion characteristics during vacuum degassing of tool steel, *Steel research int.*, 2006, vol. 78, č.6, s. 392-399
- [32] DAS, N. K., SEN, N., GHOSH, M., SAU, R. Effect of simultaneous of CaO - Al_2O_3 flux and CaSi on the modification of inclusions in aluminium-killed steel, *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 2005, vol. 34, č.6, s. 276-282
- [33] SALEIL, J., LEROY, F., GAYE, H., GATELLIER, C., Inclusion control in calcium treated steels, *Residual and Unspecified Elements in Steel*, 1989, Bal Harbour, Florida; USA., s.69-79
- [34] HUEMER, K., SORMANN, A., WOLF, G., Optimisation of the metallurgical treatment of steel with calcium, *EOSC 2006 - SESSION 7 - SECONDARY METALLURGY*, 2006, s.257-284
- [35] HOLAPPA, L., HAMALAINEN, M., LIUKKONEN, M., LIND, M., Thermodynamic examination of inclusion modification and precipitation from calcium treatment to solidified steel, *Ironmaking and steelmaking*, 2003, vol. 30, č.2, s. 111-115
- [36] OKUYMA, G., YAMAGUCHI, K., TAKEUCHI, S., SORIMACHI, K., Effect of slag composition on the kinetics of formation of Al_2O_3 – MgO inclusions in aluminium killed ferritic stainless steel, *ISIJ international*, Vol. 40, no. 2 (2000), s.121-128
- [37] FAULRING, M., RAMALINGAM, S. Inclusion Precipitation Diagram for the Fe-O-Ca-Al System. *Metallurgical Transactions B*, 1980, vol. 11B, č.5, s.125-130
- [38] FERNANDES, M., PIRES, J.C., CHEUNG, N., GARCIA, A., Investigation of chemical composition of nonmetallic inclusions utilizing ternary phase diagrams, *Materials characterization*, 2003, s.437-443
- [39] SARDAR, M. K., MUKHOPADHYAY, S., BANDOPADHYAY, U. K., DHUA, S. K., Optimisation of inclusion chemistry by improved steel cleanliness and optimum calcium treatment, *Steel research int.*, 2007, roč. 78, č.2, s. 136-140

-
- [40] YOUNG JO KANG, FAN LI, KAZUKI MORITA, DU SICHEN, Mechanism study on the formation of liquid calcium aluminate inclusion from $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ Spinel, *Steel research int.*, 2006, vol. 77, č.11, s. 785-792
- [41] BESKOW, K., TRIPATHI, N.N., NZOTTA, M., SANDBERG, A., SICHEN, D., Impact of slag-refractory lining reactions the formation of inclusion in steel, *Ironmaking and steelmaking*, 2004, roč. 31, č.6, s. 514-518
- [42] YAMAGUCHI, A., Control of oxidation reduction in MgO -C Refractories, *Taikabutsu Overseas*, 1984, roč. 4, č.1, s.32
- [43] FAGHIHI-SANI, M., YAMAGUCHI, A., Effect of Al and Alumina additions on oxidation rate of MgO -C Refractory, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2002, vol.110, č.8, s. 699-702.
- [44] LI, X., RIGAUD, M., PALCO, S., Oxidation kinetics of graphite phase in magnesia carbon refractories, *Journal American Society*, 1995, vol. 78, č.4, s.965-971.
- [45] DOSTÁL, M., Pánvová pec ISSM – hodnocení vybraných parametrů taveb, *VŠB-TUO FMFI*, 2008, s. 34-36.
- [46] MITURA, K., LANDOVÁ, L. Vměstky v oceli a jejich vliv na užité vlastnosti ocel 1. vyd. SNTL Praha, 1986, s.24
- [47] MYSLIVEC, T. Fyzikálně chemické základy ocelářství, SNTL Praha, 1971, s.384
- [48] ROCABOIS, P., LEHMAN, J., GATELLIER, C., TERES, J. P., Non-metallic inclusion entrapment by slags: laboratory investigation, *Ironmaking and steelmaking*, 2003, vol. 30, č.2, s. 95-100
- [49] LIU, Z., LIU, L., YANG, J., Desulphurization by powder top injection process in RH Degasser, *3rd Internationale Congress on the science and technology of steelmaking*, 2005, s. 485-492
- [50] TUSSET, V., MARIQUE, CH., MATHY, H., GOMMERS, B., VAN POECK, N., Cleanness assessment of high quality steels produced by RH treatment, *Ironmaking and steelmaking*, 2003, vol. 30, č.2, s. 142-145

7. PUBLIKAČNÍ ČINNOST

7.1 Zahraniční publikace

7.1.1 Publikace ve sbornících

- [P1] JURČA, J., ADOLF, Z., Vývoj počtu a chemického složení vměstků při zpracování oceli na metodami sekundární metalurgie (Evolution of number and chemical composition of inclusions during treatment of steel by methods of secondary metallurgy), XX. International scientific conference iron and steelmaking, Tatranská lomnice, Slovensko 2010, v tisku

7.2 Tuzemské publikace

7.2.1 Publikace ve sbornících

- [P2] JURČA, J., Influence desoxidation Ca on reduction of S during processes to ggregates of secondary metallurgy, METAL 2009, Tanger, s. r. o., Hradec nad Moravicí, 2009, s. 98.
- [P3] JURČA, J., Vliv meztavbových oprav licích pánví na složení pánvových strusek, Influence relining ladles on the composition of the top slag, Hutní keramika, Tanger, s. r. o., Rožnov pod Radhoštěm, 2009, s.36.
- [P4] JURČA, J., Faktory ovlivňující obsah vodíku v oceli (Factors affecting hydrogen content in steel), Teorie a praxe výroby oceli, Tanger, s. r. o., Rožnov pod Radhoštěm, 2010, s.56.
- [P5] JURČA, J., Vliv vybraných činitelů na odsíření (Influence of selected factors on the desulfurization), Teorie a praxe výroby oceli, Tanger, s. r. o., Rožnov pod Radhoštěm, 2010, s.78.
- [P6] JURČA, J., Změna tvaru a morfologie vměstků v průběhu zpracování oceli na sekundární metalurgii, Teorie a praxe výroby oceli, Tanger, s. r. o., Rožnov pod Radhoštěm, 2011, v tisku
- [P7] JURČA, J., Vliv složení strusky na vývoj vměstků při zpracování oceli na sekundární metalurgii, Teorie a praxe výroby oceli, Tanger, s. r. o., Rožnov pod Radhoštěm, 2011, v tisku
- [P8] JURČA, J., Změna morfologie vměstků v oceli pod bazickou pánvovou struskou bez dávkování vápníku, METAL 2011, Brno, 2011, v tisku

PŘÍLOHA

Tabulka 25 Obsah síry v kovu a složení strusky u vybraných taveb pro optimalizaci strusky

Tavba	/S/ před odpichem	/S/ v mezipánvi	(SiO ₂) hm. %	(CaO) hm. %	(MgO) hm. %	(Al ₂ O ₃) hm. %	(S) hm. %	(FeO) hm. %
1	0,0101	0,0012	7,64	47,02	5,15	37,07	0,252	1,1
2	0,0086	0,0014	6,8	45,64	8,48	35,98	0,295	1,1
3	0,0087	0,0013	8,15	47,18	6,47	36,11	0,206	0,0
4	0,0124	0,0018	7,96	47,52	5,62	35,29	0,288	0,6
5	0,0125	0,0034	6,91	50,23	4,5	36,66	0,394	0,0
6	0,0110	0,0017	9,16	46,74	6,3	33,34	0,319	1,3
7	0,0123	0,0019	8,48	47,42	8,66	32,79	0,436	0,3
8	0,0088	0,0014	8,54	48,96	5,24	33,27	0,205	0,6
9	0,0122	0,0019	9,62	49,41	4,65	33,01	0,409	1,4
10	0,0096	0,0015	7,62	50,58	5,03	33,77	0,356	0,3
11	0,0108	0,0016	7,47	50,31	4,48	33,48	0,388	1,1
12	0,0113	0,0017	8,96	50,38	4,83	32,94	0,584	0,3
13	0,0130	0,0016	5,95	53,38	3,22	34,39	0,372	1,1
14	0,0097	0,0015	6,24	52,36	4,28	33,59	0,369	1,7
15	0,0155	0,0020	5,9	53,57	3,12	34,24	0,506	1,7
16	0,0141	0,0017	7,61	51,16	4,54	31,03	0,456	1,1
17	0,0134	0,0011	7,73	52,06	5,31	31,5	0,305	1,7
18	0,0074	0,0011	6,24	53,02	5,95	32,05	0,26	1,4
19	0,0126	0,0016	8,06	53,6	3,76	31,87	0,464	1,1
20	0,0174	0,0016	6,87	51,92	5,97	30,81	0,59	1,0
21	0,0186	0,0028	6,5	53,12	6,38	30,94	0,66	1,6
22	0,0137	0,0017	7,08	54,31	4,19	31,17	0,487	1,6
23	0,0106	0,0015	8,98	52,24	6,35	29,87	0,413	0,5
24	0,0120	0,0016	9,52	50,99	8,15	29,13	0,451	0,9
25	0,0083	0,0010	8,08	51,03	9,6	28,98	0,224	0,0
26	0,0118	0,0018	9,12	53,27	4,61	29,5	0,58	1,0
27	0,0173	0,0030	4,69	56,68	4,48	31,24	0,72	1,4
28	0,0107	0,0010	8,54	51,97	8,21	28,3	0,293	0,0
29	0,0258	0,0028	9,45	53,13	6,47	27,72	0,366	1,3
30	0,0083	0,0016	8,13	55,47	4,7	28,79	0,335	0,0
31	0,0136	0,0031	7,61	56,96	6,42	26,04	0,585	0,0
32	0,0144	0,0019	9,83	57,01	3,92	26	0,63	1,4
33	0,0175	0,0030	9,5	55,17	8,77	24,83	0,569	1,6
34	0,0114	0,0021	9,59	55,53	7,06	24,603	0,433	1,7
35	0,0093	0,0012	8,64	57,19	7,14	23,97	0,307	1,1

Tabulka 26 Bezrozměrné jednotky pro ukazatele odsíření a poměru C/A

Tavba	Stupeň odsíření	C/A	Ls
	-	-	-
1	0,80663	0,00000	0,48002
2	0,56228	0,00006	0,47025
3	0,64543	0,03414	0,31120
4	0,66789	0,06993	0,31624
5	0,00000	0,09105	0,29826
6	0,61847	0,11947	0,40680
7	0,61886	0,15907	0,54380
8	0,60480	0,18182	0,28051
9	0,61220	0,20439	0,49726
10	0,60950	0,20525	0,82867
11	0,65216	0,20965	0,58647
12	0,66507	0,23359	0,95149
13	0,78418	0,25395	0,55371
14	0,61798	0,25986	0,59793
15	0,75282	0,26500	0,62086
16	0,79739	0,34033	0,67076
17	1,00000	0,34388	0,70037
18	0,64952	0,34531	0,56637
19	0,76360	0,36996	0,74205
20	0,94806	0,37294	1,00000
21	0,63958	0,40131	0,56424
22	0,77885	0,42414	0,73049
23	0,68712	0,42998	0,69401
24	0,73017	0,43134	0,71544
25	0,79784	0,44068	0,52587
26	0,62902	0,48086	0,84760
27	0,51914	0,48853	0,57828
28	0,94014	0,50827	0,75188
29	0,86079	0,58010	0,22032
30	0,41719	0,58909	0,47797
31	0,23200	0,82237	0,41028
32	0,73748	0,82711	0,87825
33	0,52957	0,85325	0,41341
34	0,46014	0,88469	0,00000
35	0,75282	1	0,63014

Tabulka 29 Sulfidové kapacity podle autorů Sosinskiho a Sommervilla a podle naměřených hodnot

Tavba	Rovnice (Sosinski a Sommerville)				Cs=Ls./O/, -, kde /O/ je 2 ppm	Cs=Ls./O/, -, kde /O/ je 2 ppm
	Optická bazicita, -	aktivita /O/, -	log Cs, -	Cs, -		
1	0,7396	0,00006	-1,9270	0,0118	0,0420	0,0210
2	0,7435	0,00006	-1,8745	0,0133	0,0414	0,0207
3	0,7402	0,00008	-1,9190	0,0121	0,0317	0,0158
4	0,7427	0,00008	-1,8849	0,0130	0,0320	0,0160
5	0,7493	0,00014	-1,7977	0,0159	0,0232	0,0116
6	0,7402	0,00006	-1,9183	0,0121	0,0375	0,0188
7	0,7463	0,00006	-1,8380	0,0145	0,0459	0,0229
8	0,7469	0,00010	-1,8296	0,0148	0,0298	0,0149
9	0,7437	0,00006	-1,8726	0,0134	0,0431	0,0215
10	0,7529	0,00007	-1,7506	0,0178	0,0475	0,0237
11	0,7534	0,00007	-1,7436	0,0180	0,0485	0,0243
12	0,7485	0,00004	-1,8089	0,0155	0,0708	0,0354
13	0,7637	0,00011	-1,6073	0,0247	0,0465	0,0233
14	0,7624	0,00010	-1,6241	0,0238	0,0492	0,0246
15	0,7646	0,00010	-1,5955	0,0254	0,0506	0,0253
16	0,7596	0,00008	-1,6613	0,0218	0,0536	0,0268
17	0,7600	0,00008	-1,6563	0,0221	0,0555	0,0277
18	0,7673	0,00012	-1,5595	0,0276	0,0473	0,0236
19	0,7604	0,00008	-1,6515	0,0223	0,0580	0,0290
20	0,7652	0,00007	-1,5878	0,0258	0,0738	0,0369
21	0,7689	0,00012	-1,5390	0,0289	0,0471	0,0236
22	0,7676	0,00010	-1,5551	0,0279	0,0573	0,0286
23	0,7586	0,00008	-1,6751	0,0211	0,0551	0,0275
24	0,7559	0,00007	-1,7110	0,0195	0,0564	0,0282
25	0,7628	0,00011	-1,6197	0,0240	0,0448	0,0224
26	0,7603	0,00007	-1,6521	0,0223	0,0644	0,0322
27	0,7829	0,00018	-1,3528	0,0444	0,0480	0,0240
28	0,7637	0,00008	-1,6072	0,0247	0,0586	0,0293
29	0,7628	0,00018	-1,6192	0,0240	0,0261	0,0131
30	0,7705	0,00014	-1,5178	0,0303	0,0419	0,0209
31	0,7822	0,00023	-1,3628	0,0434	0,0377	0,0189
32	0,7718	0,00010	-1,4999	0,0316	0,0663	0,0332
33	0,7731	0,00017	-1,4832	0,0329	0,0379	0,0190
34	0,7737	0,00016	-1,4747	0,0335	0,0412	0,0206
35	0,7827	0,00017	-1,3555	0,0441	0,0512	0,0256

Tabulka 30 Obsah síry v kovu a složení strusky u vybraných taveb pro určení vlivu hlubokého vakua na odsíření

Tavba	/S/ před odpichem	/S/ v mezipánvi	(SiO ₂) , hm. %	(CaO) , hm. %	(MgO) , hm. %	(Al ₂ O ₃) hm. %	(S) , hm. %	(FeO) , hm. %
1	0,013	0,0028	7,91	51,25	7,50	31,65	0,386	0,80
2	0,005	0,0010	7,38	51,50	6,67	31,18	0,198	0,70
3	0,013	0,0022	8,06	53,60	3,76	31,87	0,464	0,69
4	0,008	0,0016	8,20	51,32	6,62	30,98	0,244	0,80
5	0,017	0,0028	7,51	51,01	6,94	31,58	0,349	0,72
6	0,008	0,0014	8,44	53,23	5,43	29,81	0,224	1,12
7	0,006	0,0010	8,96	51,97	7,14	29,84	0,151	0,82
8	0,011	0,0016	7,47	50,31	4,48	31,22	0,388	1,44
9	0,008	0,0011	8,03	50,90	7,44	30,91	0,309	0,70
10	0,008	0,0010	8,08	51,03	9,60	29,33	0,224	2,03
11	0,016	0,0012	8,06	50,16	6,44	31,17	0,55	1,37
12	0,010	0,0012	7,81	51,41	7,70	30,32	0,393	0,51
13	0,010	0,0010	7,54	50,56	8,26	30,38	0,436	1,12

Tabulka 32 Bezrozměrné jednotky pro ukazatele odsíření, doby vakua a obsahu kyslíku

Tavba	Odsíření	Doba vakuování	Ls	a/O/
	-	-	-	-
1	0,00000	0,00000	0,03960	0,82729
2	0,21477	0,05063	0,21984	0,56871
3	0,33474	0,18987	0,25852	0,48684
4	0,10983	0,24051	0,08348	0,71843
5	0,42747	0,27848	0,00000	1,00000
6	0,36098	0,36709	0,10596	0,82611
7	0,34958	0,43038	0,07899	0,74369
8	0,51402	0,53165	0,35319	0,33470
9	0,52406	0,60759	0,46830	0,24559
10	0,70150	0,63291	0,29775	0,47913
11	1,00000	0,77215	1,00000	0,00000
12	0,72071	0,92405	0,60792	0,21467
13	0,86636	1,00000	0,93307	0,07465

Tabulka 33 Sulfidové kapacity a obsah kyslíku podle autorů Sosinskiho a Sommerville

Tavba	(Sosinski a Sommerville)			
	Optická bazicita, -	aktivita /O/, -	log Cs, -	Cs, -
1	0,7579	0,00015	-1,6843	0,0207
2	0,7614	0,00012	-1,6373	0,0231
3	0,7604	0,00011	-1,6515	0,0223
4	0,7580	0,00014	-1,6835	0,0207
5	0,7592	0,00017	-1,6675	0,0215
6	0,7627	0,00015	-1,6200	0,0240
7	0,7584	0,00014	-1,6774	0,0210
8	0,7582	0,00009	-1,6808	0,0209
9	0,7582	0,00007	-1,6799	0,0209
10	0,7620	0,00010	-1,6295	0,0235
11	0,7559	0,00004	-1,7109	0,0195
12	0,7614	0,00007	-1,6373	0,0230
13	0,7610	0,00005	-1,6431	0,0227

Tabulka 34 Obsah síry v kovu a složení strusky u vybraných taveb pro určení vlivu množství strusky na odsíření

Tavba	/S/ před odpichem	/S/ v mezipánvi	(SiO ₂), hm. %	(CaO), hm. %	(MgO), hm. %	(Al ₂ O ₃) hm. %	(S)), hm. %	(FeO), hm. %
1	0,0086	0,0015	7,62	50,58	5,03	33,77	0,356	0,77
2	0,0111	0,0024	7,95	52,3	5,24	29,57	0,487	2,44
3	0,0074	0,0013	7,79	51,43	4,59	32,79	0,324	1,09
4	0,0096	0,0015	7,62	50,58	5,03	33,77	0,356	0,77
5	0,0054	0,0012	8,36	49,35	4,83	33,67	0,255	1,38
6	0,0069	0,0016	7,92	50,23	4,09	34,46	0,211	0,96
7	0,0118	0,0018	9,12	53,27	4,61	29,5	0,58	1,26
8	0,0142	0,0022	8,46	52,3	3,8	31,6	0,42	1,26
9	0,0107	0,0019	8,22	50,52	7,03	31,35	0,286	0,64
10	0,0075	0,0013	8,03	48,6	7,44	32,71	0,309	0,7
11	0,0124	0,0016	7,96	47,52	5,62	35,29	0,288	1,05
12	0,0077	0,0016	8,2	51,32	6,62	30,98	0,244	0,8
13	0,0093	0,0019	8,11	49,87	7,24	31,67	0,288	0,8
14	0,0107	0,0019	8,22	50,52	7,03	31,35	0,286	0,64
15	0,0124	0,0012	7,43	47,65	7,4	34,62	0,434	0,81
16	0,0062	0,0014	8,44	53,23	5,43	29,81	0,224	1,12
17	0,0108	0,0014	7,11	49,49	5,91	33,63	0,297	0,75
18	0,0102	0,0017	8,1	48,94	5,96	32,26	0,38	1,29
19	0,0058	0,001	8,96	51,97	6,91	29,4	0,151	0,82
20	0,0134	0,0011	7,73	52,06	5,31	31,5	0,305	1,1
21	0,0141	0,0017	7,61	51,16	4,54	31,03	0,456	1,58
22	0,0107	0,001	8,54	51,97	8,21	28,3	0,293	1,17
23	0,0157	0,0012	8,06	49,86	6,44	31,77	0,55	1,37
24	0,0083	0,0016	8,13	55,47	4,7	28,79	0,335	0,99
25	0,0108	0,0016	7,47	50,31	4,48	33,48	0,388	1,44

Tabulka 35 Údaje potřebné pro výpočet množství strusky u vybraných taveb k určení vlivu množství strusky na odsíření

Tavba	/Al/ v mezipánvi	m_{Al} , kg	m_{oc} , t	m_{ss} , kg	m_{str} , kg
1	0,041	142	76,25	220	1541,750
2	0,034	218	72,85	220	1594,853
3	0,045	157	71,05	220	1671,637
4	0,041	142	76,25	220	1689,811
5	0,036	175	74,3	220	1760,595
6	0,042	203	76,45	220	1846,572
7	0,037	261	78,45	220	1851,196
8	0,033	172	76,65	220	1866,514
9	0,042	175	71,6	220	1870,494
10	0,034	195	79,35	220	1928,492
11	0,028	217	77,4	220	1936,308
12	0,028	181	72,4	220	1990,912
13	0,027	191	78,35	220	2002,899
14	0,042	175	71,6	220	2029,984
15	0,042	239	76	220	2039,061
16	0,036	188	71,7	220	2078,471
17	0,036	235	78,4	220	2097,349
18	0,024	214	76,85	220	2119,534
19	0,025	188	73,65	220	2155,858
20	0,04	224	71,3	220	2170,208
21	0,039	221	78,25	220	2172,107
22	0,025	200	73,55	220	2321,368
23	0,029	251	76	220	2354,422
24	0,036	229	75,5	220	2416,838
25	0,038	306	79,45	220	2503,268

Tabulka 36 Bezrozměrné jednotky pro stupeň odsíření a množství strusky

Tavba	Odsíření	mstr
	-	-
1	0,36967	0,00000
2	0,10079	0,05523
3	0,36158	0,13509
4	0,48655	0,15399
5	0,06215	0,22760
6	0,00000	0,31702
7	0,51040	0,32183
8	0,49504	0,33776
9	0,34940	0,34190
10	0,37665	0,40222
11	0,66164	0,41035
12	0,15498	0,46714
13	0,17744	0,47961
14	0,34940	0,50777
15	0,86915	0,51721
16	0,03910	0,55820
17	0,65779	0,57783
18	0,41954	0,60091
19	0,38257	0,63869
20	0,96361	0,65361
21	0,71609	0,65558
22	0,89048	0,81082
23	1,00000	0,84520
24	0,25161	0,91011
25	0,53866	1,00000

Tabulka 39 Bezrozměrné jednotky pro konečný obsah vodíku a dobu hlubokého vakua

Tavba	H , -	t, -
I	0,0000	1,0000
II	1,0000	0,0000
III	0,5000	0,0174
IV	0,8333	0,3565
V	0,3333	0,1826
VI	0,1667	0,6261
VII	0,6667	0,0609
VIII	0,6667	0,0348
IX	0,3333	0,1217
X	0,3333	0,7739

Tabulka 42 Chemické složení vměstků v závěru zpracování na pánvové peci

A1-1		MgO, hm. %	Al ₂ O ₃ , hm. %	SiO ₂ , hm. %	CaO, hm. %
Průměrné sl.		6,95	80,45	1,99	11,36
Rozmezí	Min	0,00	30,42	0,00	0,00
	max	69,42	96,22	12,91	29,83
B1-1		MgO, hm. %	Al ₂ O ₃ , hm. %	SiO ₂ , hm. %	CaO, hm. %
Průměrné sl.		5,96	69,63	13,50	11,39
Rozmezí	Min	0,00	32,52	0,00	0,00
	max	37,71	99,11	64,21	33,68
C1-1		MgO, hm. %	Al ₂ O ₃ , hm. %	SiO ₂ , hm. %	CaO, hm. %
Průměrné sl.		1,16	94,04	2,42	2,68
Rozmezí	Min	0,00	60,68	0,00	0,00
	max	6,61	100,00	23,96	28,71

Tabulka 43 Chemické složení vměstků na pánvové peci po CaSi

A1-2		MgO, hm. %	Al ₂ O ₃ , hm. %	SiO ₂ , hm. %	CaO, hm. %
Průměrné sl.		4,65	45,19	1,41	48,77
Rozmezí	Min	0,00	22,02	0,00	11,34
	max	15,50	78,37	5,30	71,21
B1-2		MgO, hm. %	Al ₂ O ₃ , hm. %	SiO ₂ , hm. %	CaO, hm. %
Průměrné sl.		5,99	46,00	3,63	44,56
Rozmezí	Min	0,00	0,01	0,00	9,17
	max	21,81	87,47	53,53	74,33
C1-2		MgO, hm. %	Al ₂ O ₃ , hm. %	SiO ₂ , hm. %	CaO, hm. %
Průměrné sl.		2,82	76,68	4,00	16,83
Rozmezí	Min	0,00	10,34	0,00	10,07
	max	11,72	88,22	62,56	39,10

Tabulka 44 Chemické složení vměstků ve vakuu

A1-3		MgO, hm. %	Al ₂ O ₃ , hm. %	SiO ₂ , hm. %	CaO, hm. %
Průměrné sl.		6,40	46,91	2,82	44,32
Rozmezí	Min	0,50	12,75	0,00	29,28
	max	38,33	69,11	5,17	64,79
B1-3		MgO, hm. %	Al ₂ O ₃ , hm. %	SiO ₂ , hm. %	CaO, hm. %
Průměrné sl.		5,62	43,43	1,43	49,56
Rozmezí	Min	0,88	15,63	0,00	30,55
	max	15,09	63,26	6,67	70,53
C1-3		MgO, hm. %	Al ₂ O ₃ , hm. %	SiO ₂ , hm. %	CaO, hm. %
Průměrné sl.		6,40	46,91	2,82	44,32
Rozmezí	Min	0,00	27,85	0,56	29,13
	max	17,56	59,63	8,44	69,68